

N° d'ordre : 2428

Série A

N° de série : 2156

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Pierre DUBOIS

Chef-adjoint des Travaux

à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique

PREMIÈRE THÈSE : **Contribution à l'étude des oxydes du manganèse.**

DEUXIÈME THÈSE : **Structure des cristaux mixtes.**

Soutenues le 26 juin 1935 devant la Commission d'Examen

MM. G. Urbain..... Président

Ch. Mauguin
M. Guichard } Examineurs

PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, GALERIES BEAUJOLAIS

1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° d'ordre : 2428

Série A

N° de série : 2156

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Pierre DUBOIS

Chef-adjoint des Travaux

à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique

PREMIÈRE THÈSE : **Contribution à l'étude des oxydes du manganèse.**

DEUXIÈME THÈSE : **Structure des cristaux mixtes.**

Soutenues le

1935 devant la Commission d'Examen

MM. G. Urbain..... Président

Ch. Mauguin

M. Guichard

} Examineurs

PARIS

LES PRESSES MODERNES

96, GALERIES BEAUJOLAIS

1935

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESQUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Emile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			MOUTON.

PROFESSEURS

G. BERTRAND. .. T	Chimie biologique.	A. DUFOUR. T	Physique (P. C. B.).
M. CAULLERY. .. T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.	Optique appliquée.
G. URBAIN. T	Chimie générale.	A. GUILLIERMOND. T	Botanique (P. C. B.).
Emile BOREL. ... T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	M. JAVILLIER. ...	Chimie biologique.
Jean PERRIN. .. T	Chimie physique.	L. JOLEAUD.	Paléontologie.
H. ABRAHAM. ... T	Physique.	ROBERT-LEVY. ...	Zoologie.
E. CARTAN. T	Géométrie supérieure.	F. PICARD.	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD. ... T	Physiologie végétale.	Henri VILLAT. .. T	Mécanique des fluides et applications.
L. LAPIQUE. T	Physiologie générale.	Ch. JACOB. T	Géologie.
E. VESSIOT. T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL. T	Chimie minérale.
A. COTTON. T	Recherches physiques.	M. FRÉCHET. ... T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH. T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON .. T	Astronomie.
Charles FABRY... T	Enseignement de Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS T	Chimie organique.
Charles PÉREZ... T	Zoologie.	H. BÉGHIN. T	Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND.. T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER. T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER.	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD. T	Biologie expérimentale.	DE BROGLIE. T	Théories physiques.
M. GUICHARD. ...	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.	Optique appliquée.
Paul MONTEL. ... T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.	Chimie générale.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.	Physique du globe.
L. BLARINGHEM. . T	Botanique.	PRENANT.	Zoologie.
O. DUBOSQ. T	Biologie maritime.	VILLEY.	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA. T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN. T	Minéralogie.	COMBES.	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.	Calcul différentiel.
H. BÉNARD. T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS.	Mécanique des fluides.
A. DENJOY. T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD. T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.	Physiologie générale.
Eugène BLOCH. .. T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.	Physique.	M. CURIE.	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.	Physique.	G. RIBAUD. T	Hautes températures.
A. DEBIERNE. ... T	Radioactivité.	CHAZY. T	Mécanique rationnelle.
		GAULT.	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.	Physique.
		DUPONT. T	Théories chimiques.
		LANQUINE.	Géologie.
		VALIRON.	Mathématiques.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A MON MAITRE

M. Marcel GUICHARD

Professeur à la Sorbonne

Hommage de déférente et affectueuse gratitude

Ce travail a été fait sous la direction de M. le Professeur M. Guichard. Je le prie de trouver ici, avec l'expression de ma profonde et déferente gratitude pour l'aide journalière qu'il m'a accordée, le témoignage de mon affectueux dévouement.

J'exprime mon affectueuse reconnaissance à M. Geloso, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique, assistant au laboratoire, qui m'a donné l'idée de ce sujet de travail, qui a guidé mes premiers pas dans la recherche scientifique et m'a fait profiter de ses conseils.

Je prie M. le Professeur G. Urbain, membre de l'Institut, d'accepter mes remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en communiquant à l'Académie les principaux résultats que j'ai obtenus et en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à M. le Professeur Ch. Mauguin qui a bien voulu examiner mon travail et me donner de précieux conseils.

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à M. Orcel, sous-directeur du Muséum, qui m'a procuré les échantillons minéraux dont j'avais besoin ; à MM. Goldzstaub, Mathieu et Kurylenko qui ont fait de nombreux diagrammes X, nécessaires à mon étude ; à M. Rencker dont la collaboration m'a été si précieuse.

Ces recherches ont été commencées au laboratoire de l'Ecole Supérieure de Commerce. Je remercie les Professeurs, MM. Cantagrel et Dixsaut, de l'amitié qu'ils m'ont témoignée et des facilités d'étude qu'ils m'ont accordées.

Enfin, je n'oublie pas que c'est à l'aide matérielle : du Comité des Industries chimiques, de la Fondation Arconati-Visconti, de la Caisse Nationale des Sciences que je dois d'avoir pu effectuer ce travail.

INTRODUCTION

LES OXYDES DU MANGANESE ET LEURS HYDRATES

La chimie des oxydes du manganèse et de leurs hydrates offre encore de nombreux sujets de recherches.

Les anhydrides permanganique et manganique n'ont pas été bien caractérisé. L'acide manganique est inconnu et l'acide permanganique n'a été obtenu qu'en solution.

Oxydes et hydrates naturels

Certains oxydes ou hydrates inférieurs se trouvent dans la nature. Rappelons brièvement ce que l'on sait sur ces minerais dont les caractères microscopiques ont été étudiés par Orcel et Pavlovitch (1).

Le bioxyde naturel ou pyrolusite contient en petites quantités des oxydes étrangers. Si on ne connaît pas d'hydrate correspondant au bioxyde il existe de rares manganites bien cristallisés tels que la bixbyte MnO^2FeO . Toutefois la structure de ce minerai est en accord avec la formule $(\text{Mn}, \text{Fe})^2\text{O}^3$ (54).

La braunite est un sesquioxyde très impur (8 à 10 % de silice). Par contre, la manganite $\text{Mn}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ renferme peu d'impuretés.

La haussmanite est l'oxyde salin Mn^3O^4 ; on n'a pas signalé d'hydrate de ce minerai.

Enfin, la manganosite MnO se présente en beaux cristaux verts et la pyrochroïte $\text{Mn}(\text{OH})^2$ en cristaux blancs transparents et très altérables.

Oxydes et hydrates artificiels

Les différentes méthodes de préparation du bioxyde fournissent un produit impur caractérisé par un déficit en oxygène ou par la présence d'oxydes étrangers, difficiles à éliminer par des lavages, même électrolytiques.

Ainsi, le nitrate de manganèse, chauffé vers 300°, donne un oxyde de composition voisine de $\text{MnO}^{1,95}$. On obtient sensiblement le même résultat par la décomposition de l'acide permanganique ou l'action de l'eau oxygénée sur le permanganate de potassium.

Enfin, dernier exemple, si on verse du permanganate de potassium, jusqu'à élimination du manganèse, dans une solution de sel manganoux, la réaction se fait suivant le schéma :

$4\text{MnO} + \text{Mn}^2\text{O}^7 = \text{Mn}^6\text{O}^{11}$ (2) L'oxyde obtenu est transformable par addition de permanganate en bioxyde impur caractérisé par un déficit en oxygène et la présence de 3 à 5 % de potasse. En versant le sel manganoux dans un excès de permanganate, en présence d'un sel étranger, il faut écrire :

$3\text{MnO} + \text{Mn}^2\text{O}^7 = 5\text{MnO}^2$ (2). On a bien, cette fois, du bioxyde, mais il retient encore des hydrates métalliques.

Pour le sesquioxyde, des réserves s'imposent au sujet de sa pureté et de l'existence des hydrates décrits dans les préparations par voie humide.

A citer cet exemple remarquable, qu'on précipite, par addition d'un alcali à un mélange d'eau oxygénée et de sel manganoux un oxyde de composition Mn^2O^3 suivant Gorgeu- Mn^6O^{11} d'après Carnot (p. 23).

La voie sèche donne facilement du sesquioxyde pur. Ainsi, le dosage, par décomposition thermique de certains sels manganoux, peut se faire sous forme d'oxyde Mn^2O^3 . Pareillement, MnO^2 exempt d'oxydes étrangers se transforme, vers 600°, en Mn^2O^3 pur, sans qu'on soit assuré de la réversibilité de la réaction : $2\text{MnO}^2 \rightarrow \text{Mn}^2\text{O}^3 + 1/2 \text{O}^2$ (p. 47).

L'oxyde salin Mn^3O^4 ne semble pas avoir été préparé très pur par voie humide. Seules, des analyses sans grande

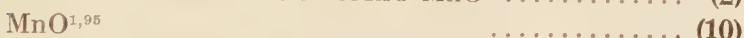
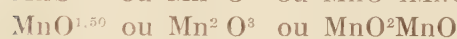
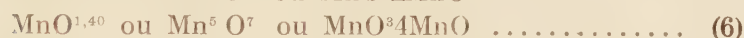
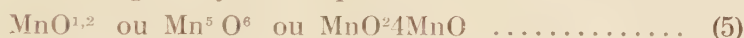
précision ont servi à l'identifier. Par contre, par voie sèche, c'est une forme de dosage du manganèse et cette fois, l'équilibre $3\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3-} \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{3+}\text{O}^{4-} + 1/2 \text{O}^{2-}$ a été observé (3).

La décomposition thermique de certains sels manganeux : oxalate, carbonate, à l'abri de l'air ou la réduction d'oxydes supérieurs fournit facilement l'oxyde MnO très pur.

L'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^{2+}$ a été obtenu cristallisé (4), mais sa décomposition thermique a été peu étudiée.

*Oxydes autres que le sesquioxyde et l'oxyde salin
dans l'intervalle $\text{MnO}^{2-} - \text{MnO}$.*

En dehors des oxydes précités, on en a décrit un nombre considérable, plus de 150, en dessous de MnO^{2-} . Le tableau, résumé ci-dessous, pourrait suggérer l'idée d'une évolution continue du degré oxydimétrique :

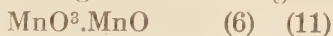


Constitution des oxydes de l'intervalle $\text{MnO}^{2-} - \text{MnO}$

L'existence supposée de ces nombreux oxydes a été interprétée de différentes façons.

Parfois, les résultats analytiques sont traduits en formules rappelant le mode de formation. Par exemple, la réduction du permanganate par un sel manganoux donnerait des permanganates de manganèse : $3\text{MnO} \cdot \text{Mn}^{2+}\text{O}^{7-}$ et $4\text{MnO} \cdot \text{Mn}^{2+}\text{O}^{7-}$ (6).

Pareillement, l'action d'un manganate sur un sel manganoux formerait un manganate de manganèse :



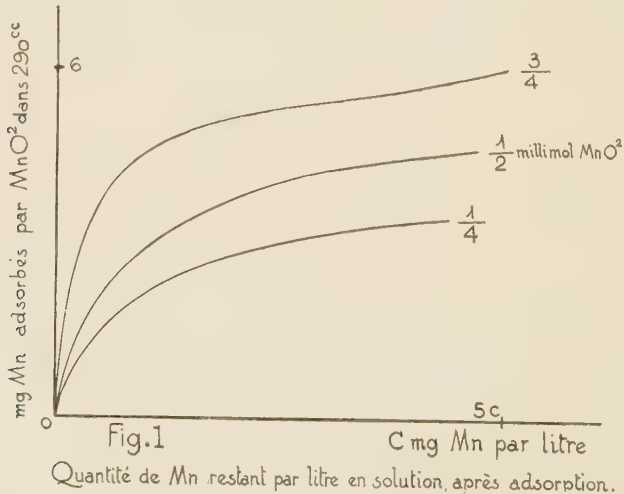
Autre hypothèse, plus vraisemblable, les oxydes intermédiaires de l'intervalle compris entre MnO^2 et MnO seraient des manganites manganoux. En effet, traités dans des conditions convenables par un acide, ils donnent une solution manganeeuse et laissent un résidu de bioxyde. Cela se produit avec le sesquioxyde attaqué par l'acide azotique (a).

Aussi, on a envisagé l'existence d'un acide manganoux non isolé MnO^3H^2 (p. 38) et, même, d'acides polymanganoux $\text{Mn}^n\text{O}^{2n+1}\text{H}^2$ (p. 35) correspondant aux manganites.

Plus récemment, une idée assez simple s'est imposée : le bioxyde adsorberait lors de sa formation, ou après sa formation, du manganèse bivalent sous forme d'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^2$ (p. 36).

Cette hypothèse explique l'évolution continue du degré oxydimétrique observée dans certains cas pour des oxydes intermédiaires entre MnO^2 et MnO . Par exemple (12) (fig. 1) du bioxyde MnO^2 placé dans une solution de sulfate manganoux fixe du manganèse bivalent suivant la relation empirique de Freundlich, Mn^{II} adsorbé

$$\text{MnO}^2 = k c^{k'}, \quad c \text{ étant la concentration en } \text{SO}^4\text{Mn} \text{ quand l'équilibre est atteint, } k \text{ et } k' \text{ des constantes.}$$



(a) L'oxyde salin, Mn^2O^4 , semble être, d'après sa structure cristalline (48), un sel du sesquioxyde de formule $\text{Mn}^{++} (\text{Mn}^{+++})^2\text{O}^4$.

Ce phénomène a été étudié, aussi, par Geloso (35) et Mlle L. S. Lévy (37).

*Généralité du problème de l'existence
des oxydes intermédiaires.*

Ainsi, on peut se demander, s'il existe dans l'intervalle, MnO^2 — MnO , d'autres oxydes que Mn^2O^3 et Mn^3O^4 . Périodiquement, un problème identique est posé dans la chimie d'autres métaux.

M. Guichard a traité ce sujet, pour le cas du molybdène, et a montré qu'un grand nombre d'oxydes décrits ne sont que des mélanges (13). Nous rappellerons, ici, l'étude de l'oxyde bleu faite par cet auteur ; un cas identique se présentant dans nos recherches.

L'analyse donne 68% de molybdène. La formule de l'oxyde bleu serait donc $\text{MoO}^2.4\text{MoO}^3$ ou $3\text{MoO}^2.14\text{MoO}^3$ ou $\text{MoO}^2.5\text{MoO}^3$, ces formules exigeant des quantités de molybdène voisines de 68 % : 68,18, 68,0 et 67,92. Par raison de simplicité, on a adopté $\text{MoO}^2.4\text{MoO}^3$ (identique à $\text{Mo}^2\text{O}^5.3\text{MoO}^3$). Ultérieurement, on a proposé d'autres formes $\text{Mo}^2\text{O}^5.24\text{MoO}^3$, $\text{Mo}^2\text{O}^5.18\text{MoO}^3$, $\text{Mo}^2\text{O}^3.2\text{MoO}^4$, $(\text{Mo}^2\text{O}^3)^2 \text{Mo}^2\text{O}^{24}$. Comme le fait remarquer M. Guichard, l'existence de plusieurs oxydes bleus de molybdène ne peut être admise que si l'on trouve dans ces divers oxydes des différences dans les propriétés physiques ou chimiques : les variations dans la composition centésimale de ces composés, devant être, le plus souvent, attribuées à la présence d'acide molybdique dans l'oxyde préparé.

Ainsi, la balance ne peut suffire à la détermination de toutes les espèces chimiques. Il faut le concours de plusieurs techniques : dilatométrie, mesures magnétiques, diagrammes de rayons X, décomposition à des températures linéairement croissantes, etc... pour espérer résoudre le problème des oxydes intermédiaires.

Je n'ai pu, à ce jour, qu'aborder cette question relativement au manganèse. Il a fallu, en effet, près de six années d'études préalables sur les oxydes les plus connus : MnO , Mn^3O^4 , Mn^2O^3 , MnO^2 , qui semblaient bien étudiés.

Malgré quelques lacunes, je pense avoir acquis sur ces composés et leurs hydrates, des données précises qui font l'objet de ce mémoire.

Plan du travail.

Voici les grandes lignes du plan d'exposition adopté :

PREMIÈRE PARTIE : Techniques expérimentales et leur critique.

DEUXIÈME PARTIE : Composés manganéux. Produits obtenus par leur oxydation.

TROISIÈME PARTIE : Oxydes obtenus par la réduction des composés supérieurs oxygénés du manganèse.

Conclusions.

PREMIERE PARTIE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET LEUR CRITIQUE

Dans certains cas, les oxydes décrits étaient de composition très voisine de ceux que j'appellerai *normaux* : MnO^2 , Mn^2O^3 , Mn^3O^4 , MnO . Il importait, alors, de travailler avec précision pour identifier, éventuellement, les oxydes anormaux.

VOLUMETRIE

Deux burettes ont servi pour les dosages.

J'ai opéré dans certains cas, avec des solutions normales et le volume de réactif donnant le virage pouvait être de l'ordre de $0^{\circ}01$. Dans ces conditions, il devenait intéressant de lire sur chaque burette, avec une précision apparente de cet ordre. Dans ce but, j'ai fait réaliser le dispositif dont voici le schéma (fig. 2) :

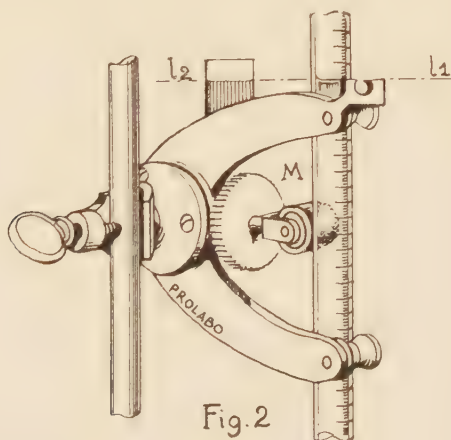


Fig. 2

L'action sur le bouton moletté M, qui donne un déplacement horizontal de la roulette caoutchoutée, la burette prend contact avec deux galets à gorge. Un plan horizontal de lecture est défini par la ligne L, interrompu par un regard et la ligne noire L₂ qui se détache sur un écran blanc qu'on peut éclairer par une lampe.

A la main, on déplace la burette suivant la verticale et on amène ainsi le ménisque du liquide en tangence avec le plan horizontal. Le dispositif permet donc la rapidité de la mise en place et des mouvements verticaux de la burette.

Toutes les lectures se faisant dans les mêmes conditions, on est assuré d'une grande précision $\pm 0^{\circ}01$. Il est ainsi possible par un seul remplissage des deux burettes de doser avec une précision relative du 1/1000, comme le montre l'exemple ci-après :

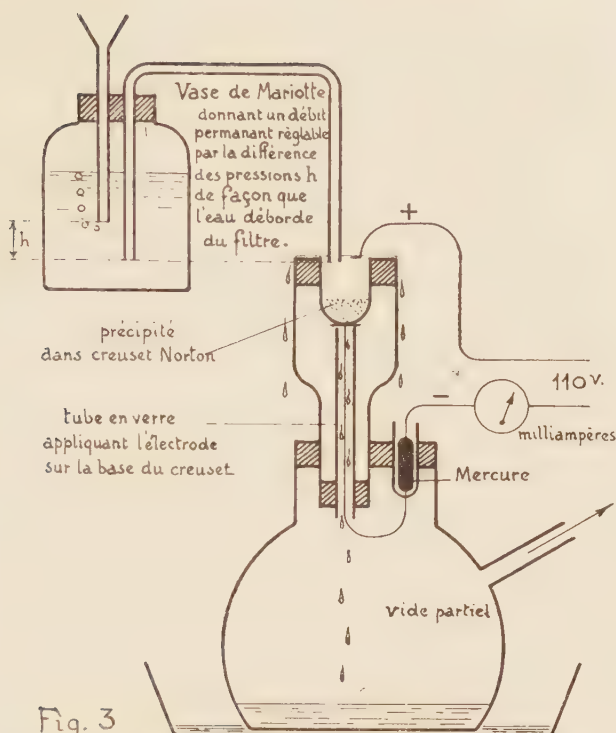
Volume d'acide oxalique	Volume de permanganate	Rapports des volumes
20 ^{cc} 40	22, 48	1, 102
30, 63	33, 72	1, 101
39, 76	43, 81	1, 102
44, 82	49, 39	1, 102

J'ai opéré, en général, en décrivant des cycles fermés de dosages. On en trouvera un exemple à la page 55.

Chacune des deux burettes servant toujours au même réactif, j'ai essayé d'atteindre la plus grande précision possible avec ces deux instruments de mesure.

LAVAGES ELECTROLYTIQUES

Pour laver d'une façon efficace et rapide les oxydes précipités, j'ai beaucoup employé la méthode électrolytique à l'aide d'un dispositif inspiré des travaux d'Ebler (14) et de Charriou (15). Le schéma explicatif de la figure 3 montre le fonctionnement de l'appareil.



On peut faire des lavages à l'eau ou avec des solutions d'un réactif convenable tel qu'une solution d'acide dilué. On suit l'élimination progressive de l'impureté par la baisse de l'intensité du courant indiqué par le milliampéremètre.

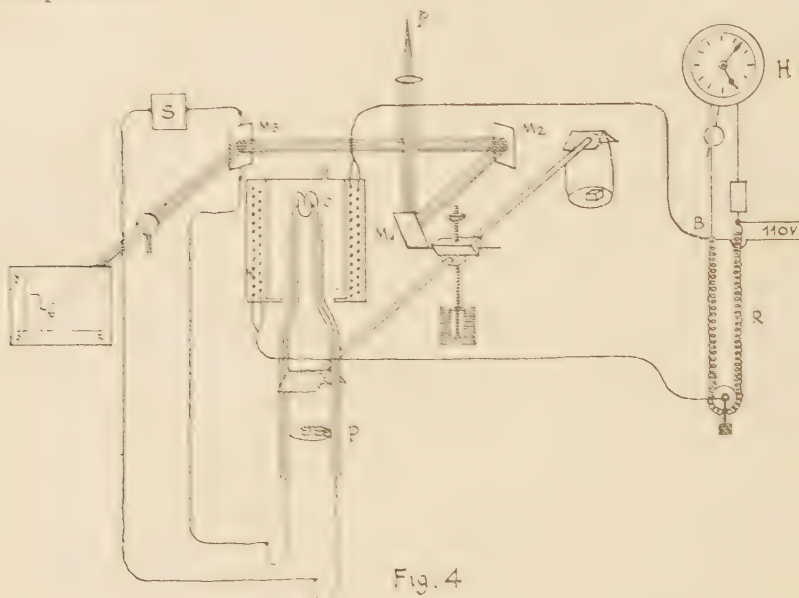
GRAVIMETRIE

Mes recherches se prêtaient souvent à des dosages commodes et sûrs en effectuant des pesées. Il m'a paru intéressant de mettre au point une méthode permettant de déterminer les meilleures conditions de l'analyse gravimétrique par la décomposition thermique et, aussi, d'étudier les réductions ou les oxydations dans une atmosphère gazeuse déterminée.

Balance pour l'enregistrement de la courbe poids-température.

Le dispositif utilisé s'inspire des travaux de M. Guichard (16) sur la déshydratation effectuée à des températures

régulièrement croissantes. Il permet le tracé, d'une façon continue, de la courbe : variation du poids en fonction de la température.



Le fléau d'une balance spéciale (fig. 4), à amortisseur de glycérine, de sensibilité réglable à environ 2 mg, supporte la substance à étudier. Elle est placée dans le creuset c tenu par un couple alumel-chromel. Les deux fils de ce couple isolés par de la silice, soutiennent le plateau P et la pièce d'acier en forme de V renversé reposant sur le couteau d'une des extrémités du fléau.

Sur le prolongement de l'arête du couteau central, une tige solidaire du fléau, porte un miroir plan M₁ qui reçoit, sous l'incidence 45°, un faisceau de lumière cylindrique vertical. Sur le miroir fixe M₂ se produit sous la même incidence : 45°, une deuxième réflexion. La lumière parallèle, reçue par le miroir M₃ du galvanomètre, donne une image p' de la source ponctuelle p. Les variations de poids de la substance provoquant la rotation du miroir M₁ s'inscrivent donc suivant OY sur une plaque *yoα*.

Le four, où se trouve placé le creuset, est disposé verticalement, l'ouverture dirigée vers le bas, comme l'a fait M. Ri-

golet (Diplôme 1934). Pour des études dans différents gaz, leurs densités sont en effet < 1 , pour des températures $> 100^\circ$. Ce four est constitué par un tube d'acier sur lequel se trouvent enroulées deux résistances : égales, superposées, isolées par de l'alundum. Elles permettent des intensités de courant de plus en plus élevées par : l'association en série, l'utilisation d'une seule résistance, enfin l'association en parallèle. On n'emploie, dans ce dernier cas, pour chaque fil, qu'un courant assez faible, ce qui augmente sa durée.

L'élévation de la température du four se fait de façon régulièrement croissante avec le temps. Pour cela, on peut utiliser des dispositifs très variés (16). J'indiquerai seulement le dernier que j'ai employé. Sauf l'inconvénient d'utiliser des courants assez élevés, il a donné toute satisfaction. Une résistance enroulée en hélice peut, sans échauffement dépassant 500° , supporter un courant d'environ 12 ampères. Elle est accrochée à la chaîne de remontage du contre-poids d'une horloge grossière (jouet d'enfant vendu dans les bazars). Le four, de résistance environ 10ω , est branché en dérivation entre l'un des pôles B du secteur qui, avec le temps, se rapproche de l'horloge et l'axe de la poulie métallique qui roule sur la résistance. En utilisant 7 ampères en R et, dans le four 3 ampères au départ, on chauffe, progressivement, de 30° à 800° , en 4 heures, ou en un temps plus court. L'intensité finale dans le four est environ 10 ampères et l'ascension de la température se fait suivant une courbe assez voisine d'une droite.

Le couple, placé dans la substance qui s'échauffe, provoque la rotation du miroir M_2 du galvanomètre dont la sensibilité est réglable en agissant sur une résistance S placée en série. Les températures s'inscrivent donc suivant OX, sur la plaque *yo*x.

L'appareil sert d'indicateur de la marche de la réaction par le tracé de la courbe : poids-température sur papier millimétrique. Pour un poids constant (palier horizontal), on pèse à la balance Curie et on fait une analyse complète, s'il y a lieu. On peut aussi enregistrer photographiquement cette courbe.

Dispositif pour la deshydratation à l'abri de l'air

Il était nécessaire, dans certains cas, d'opérer des deshydratations dans une atmosphère exempte d'oxygène. La purification du gaz industriel était, certes, possible, mais des traces d'air pouvaient refluer dans le four par son ouverture. Il m'a semblé préférable d'opérer comme il suit :

Sur le fléau de la balance, un appareil en pyrex (fig. 5) est fixé par le ressort *r* qui appuie sur la tige pleine. Le produit est introduit dans le réservoir par l'extrémité A. On met cette extrémité en relation avec une trompe à eau, on la ferme au chalumeau après avoir fait le vide.

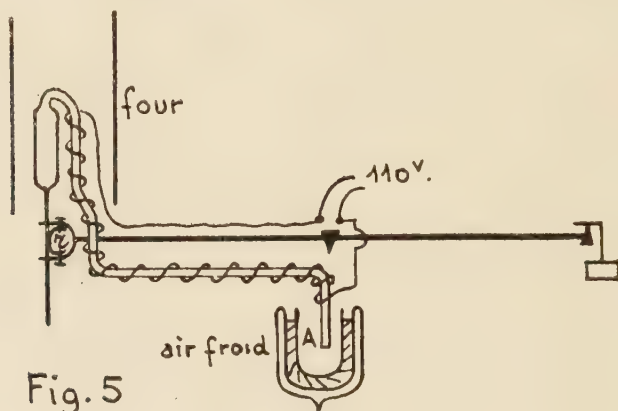


Fig. 5

Pendant le chauffage progressif du four, l'eau passe en A. La condensation est en effet empêchée, sur le trajet intermédiaire, par un enroulement de fil parcouru par un courant électrique. Grâce à un mélange réfrigérant, on peut obtenir l'eau en A, à l'état de glace. A mesure que l'eau passe en A, le fléau de la balance s'incline et l'on peut suivre ainsi la deshydratation du produit.

Les solutions de sels manganeux ne contenant pas d'autre métal, peuvent être dosées très simplement par gravimétrie après évaporation (p. 31).

*Dosage d'un mélange de sulfate de potassium
et de manganèse.*

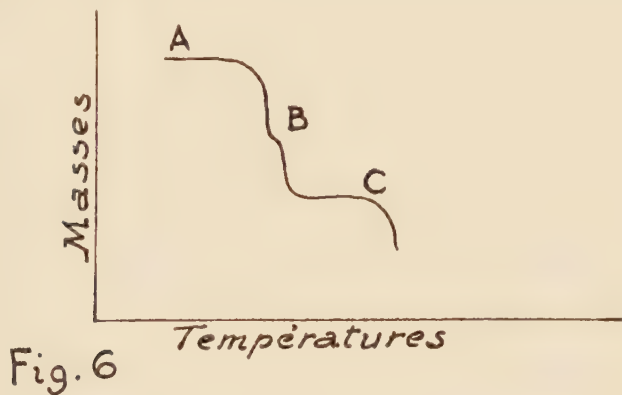
Quand on a un mélange de sulfate de potasse et de manganèse, si on connaît la quantité de manganèse en solution, on peut déterminer le potassium après évaporation, puis calcination à 650° . L'expérience montre, en effet, que pour une molécule MnO^+K , décomposée par l'eau oxygénée en solution sulfurique, on obtient avec une précision de l'ordre de 1% :



*Critique des résultats obtenus par la déshydratation
à des températures régulièrement croissantes.*

Si la balance permet l'identification de la plupart des espèces chimiques, elle ne décèle pas les variétés allotropiques, les changements d'état, la formation de certains composés instables... Une étude critique de la question a été faite par M. Guichard (16).

Supposons, (fig. 6) qu'une réaction chimique transforme un composé A en un composé B (a) existant dans un court intervalle de température ; ce composé donnant ensuite C.



Il est des cas, où le palier correspondant à B est tellement court qu'il passe inaperçu. D'autre part, une oxydation

(a) Une étude de cette question a été faite par M. Vallet C. R. 200. 1935, p. 315.

superficielle ou l'occlusion d'un gaz peut se superposer à la formation d'un composé tel que C et modifier sa masse, le poids total étant constant pendant une certaine variation de température.

Enfin, un composé C peut donner une solution solide avec un produit de sa décomposition et la masse totale sera invariable jusqu'à la saturation.

Dans le cas du manganèse, imaginons, hypothèse arbitraire, l'existence d'une série de manganites tels que $8\text{MnO}^2.\text{MnO}$, $7\text{MnO}^2.\text{MnO}$, $6\text{MnO}^2.\text{MnO}$, $5\text{MnO}^2.\text{MnO}$. Rapportées à 1Mn, les masses des composés sont 85°01, 84°93, 84°53, 84°26, et la décomposition à des températures régulièrement croissantes, donnerait sans doute l'impression de la continuité.

POTENTIOMETRIE

Dans mes expériences, il a fallu souvent déterminer le manganèse dans un mélange de deux sulfates. La méthode volumétrique basée sur la réaction de Gorgeu ($\text{Mn}^2\text{O}^+ + 3\text{MnO} = 5\text{MnO}^2$) fournit une précision assez médiocre (page 54). J'ai essayé le dosage par la potentiométrie.

Electrotitrimétrie du manganèse.

E. Müller et Wahle (17) ont réalisé l'électrotitrimétrie du manganèse en utilisant la réaction précitée :

$2\text{MnO}^+\text{K} + 3\text{SO}^+\text{Mn} + 2\text{H}^2\text{O} = \text{SO}^+\text{K}^2 + 2\text{SO}^+\text{H}^2 + 5\text{MnO}^2$
effectuée en présence de sulfate de zinc. Ils déterminent, par la méthode classique d'opposition, les variations du potentiel d'oxydo-réduction qui apparaît en versant le permanganate dans le sel manganoux.

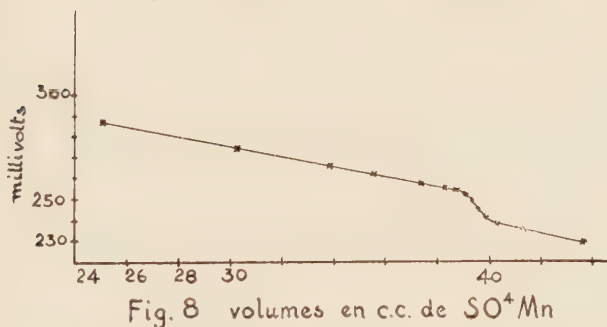
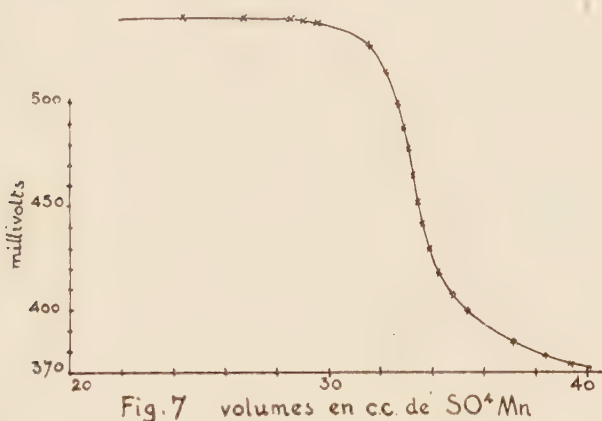
Quelques expériences m'ont indiqué qu'il est bien préférable de verser le sulfate manganoux dans le permanganate. Le potentiel se fixe ainsi plus rapidement à une valeur constante et l'exactitude du procédé est tout à fait satisfaisante. On le montre ainsi :

1°) On réduit du permanganate par l'acide oxalique en

solution sulfurique et on dose le sel manganoux obtenu par le permanganate (précision de 1 à 2⁰/₁₀₀)

2°) En totalisant le manganèse dosé dans l'oxyde provenant d'une précipitation incomplète et le manganèse resté dans les eaux mères de l'oxyde, j'ai retrouvé le manganèse initial de la solution, avec une précision meilleure que 5⁰/₁₀₀ dans huit expériences, sur un ensemble de douze. Pour les quatre autres, l'erreur était comprise entre 1/2 et 1 %.

A titre d'exemples, on pourra consulter les 2 courbes ci-après :



On a utilisé (fig. 7) 33^{cc}60 de permanganate 0,05 n dilué à environ 250^{cc}. La fig. 8 montre la possibilité d'opérer, avec des solutions très étendues. On a versé 39^{cc}65 de permanganate 0,02 n dilué à 250^{cc}. C'est là, sensiblement, la limite de dilution utilisable (a).

(a) Pour le dosage de traces de manganèse consulter M. G. BERTRAND, Bull. Soc. Chim., 4^e Série, t. ix, 361-370.

Méthode d'enregistrement

Etant donné le grand nombre de dosages à effectuer, il était intéressant d'employer une méthode plus rapide, par enregistrement.

J'ai opéré de la façon suivante :

L'évolution du potentiel d'oxydo-réduction est suivie grâce à une électrode indicatrice *e* en platine brillant et une électrode de référence *E* (almagame de Cd/ SO_4Cd) plongeant toutes deux dans le permanganate (fig. 9). Elles sont reliées

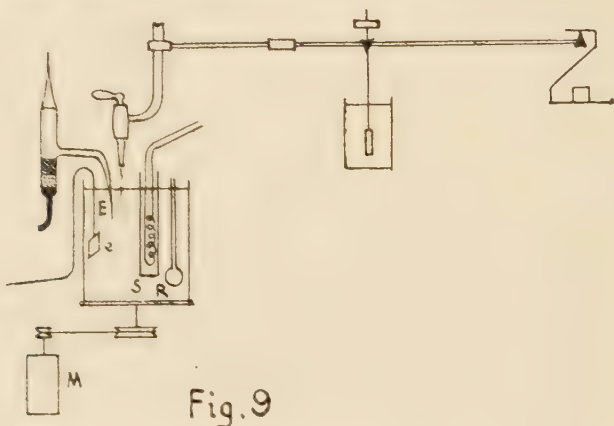


Fig. 9

au galvanomètre de la balance spéciale (p. 10). Les variations du très faible courant débité s'inscrivent ainsi en abscisses. Une burette est terminée par un joint de caoutchouc portant un tube capillaire qui plonge dans le permanganate. Elle est fixée au fléau de la balance. L'indication du poids et par suite du volume de sulfate manganeux versé, d'une façon lente et continue, se fait donc suivant les ordonnées. Voici quelques détails : le sulfate manganeux additionné d'environ 1 g. de sulfate de zinc est amené à un pH convenable, par addition d'une solution de carbonate de soude. Dès l'apparition d'un louche, on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique jusqu'à disparition. On dilue à un volume connu, en utilisant une fiole jaugée, et on remplit la burette. On verse approximativement les $\frac{3}{4}$ du sulfate manganeux nécessaire, dans environ 300^{cc} de la solution de permanganate, placée dans un bēcher, portée à 60° et additionnée de 2 à 3^{cc}

de sulfate de zinc. Après agitation, pendant un quart d'heure, on place la lame de platine brillant (*a*) et on règle l'écoulement du liquide de façon que le débit en soit très faible. L'agitation continuelle est réalisée par un moteur M faisant tourner la plateforme qui porte le bécber.

La température est maintenue constante, à 0°5 près, par un régulateur à mercure R. Il agit, par l'intermédiaire d'un relais, sur la résistance de chauffage entourée d'un tube de silice S. Le fléau de la balance est libéré au moment où le galvanomètre commence à dévier (38° de la courbe fig. 10).

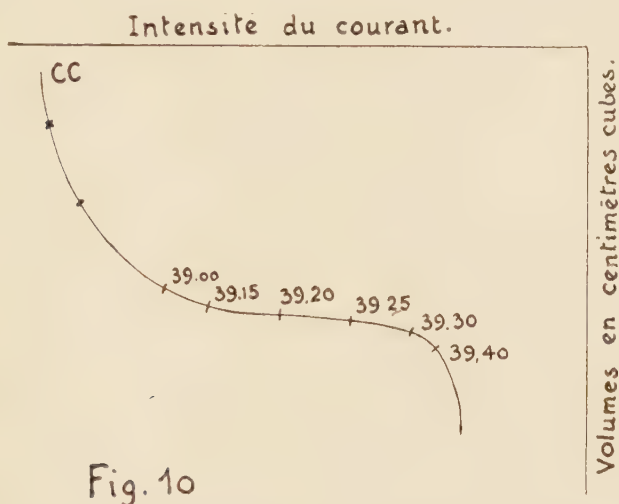


Fig. 10

Sur un papier millimétrique, porté par la plaque de verre, on trace au crayon cette courbe, sur laquelle on indique les volumes lus sur la burette.

La précision est la même qu'avec la méthode dite d'opposition.

DILATOMETRIE

Le dilatomètre différentiel de Chenevard a été employé par de nombreux auteurs [Chenevard (18), Chaudron (19), Forestier (20), etc.] pour des recherches diverses : transformations

(*a*) Mise en place au début de l'opération, elle se recouvre d'oxyde et le dosage est défectueux.

allotropiques, réactions chimiques... Il convient, surtout, pour révéler des points de transformation marqués par une simple variation du coefficient de dilatation.

Dans le cas d'une transformation chimique avec variation brusque de longueur, il n'y a pas d'avantage à employer la méthode différentielle. Un dilatomètre simple, construit par M. Rencker (21), a servi dans cette étude. On opère sur des cylindres obtenus de deux façons. Il est des cas où il n'y a pas d'inconvénient à procéder par dessiccation, à l'étuve, de bâtonnets obtenus par moulage d'une pâte. On peut aussi agglomérer, par compression, dans un moule d'acier, une poudre de la substance, suivant la méthode de Forestier (20).

Malheureusement, l'étude dilatométrique est gênée, sinon rendue impossible, dans plusieurs cas par suite d'un retrait continu de la substance en fonction de la température.

ETUDE AUX RAYONS X

L'étude aux rayons X semble nécessaire pour contrôler les résultats donnés par les méthodes précédentes.

On sait que la voie sèche, sauf dans le cas des verres, fournit, le plus souvent, des substances bien cristallisées. Par contre, on obtient, fréquemment, avec les méthodes de la voie humide, des produits amorphes ou mal cristallisés. C'est ce qui arrive pour les oxydes du manganèse, surtout s'ils se forment dans des milieux fortement alcalinisés par la potasse.

Cependant, j'ai constaté qu'un chauffage prolongé, dans une atmosphère inerte et à une température inférieure à celle qui transformerait le produit, améliore considérablement l'état cristallin.

Toutefois, en raison de la petitesse des cristaux, on n'a pu faire que des diagrammes Debye Scherrer.

Ces diagrammes de poudre, s'ils fournissent des renseignements précieux, ne suffisent pas, dans certains cas, à l'identification des produits obtenus. Des analogies apparentes de diagrammes ont été, en effet, signalées à propos des oxydes différents d'un même élément. Ainsi les oxydes d'antimoine Sb^2O^3 — Sb^2O^4 — Sb^6O^{13} — Sb^2O^5 ont des diagrammes extrêmement voisins (22). Il en est de même pour Fe^3O^4 et l'une des variétés allotropiques du sesquioxyde de fer (22).

D'autre part, il peut arriver, pour certains oxydes d'un même élément, bien identifiés par d'autres méthodes, qu'on rencontre certaines raies qui semblent communes, aux erreurs d'expérience près, à plusieurs diagrammes. A moins de faire des étalonnages sérieux pour préciser la position des raies de tels diagrammes, on peut être fort gêné dans leur interprétation.

Il faut rappeler aussi, que, dans un mélange, le pourcentage de l'un des constituants, décelable par la méthode Debye Scherrer, est très variable suivant la nature de la substance et son état cristallin. Les expériences de Le Blanc et Wehner (3) sur les oxydes de plomb et de manganèse méritent d'être rappelées. L'oxydation, du protoxyde MnO jusqu'à la composition $\text{MnO}^{1,13}$, de l'oxyde Mn_2O_4 jusqu'à $\text{MnO}^{1,42}$, du sesquioxyde Mn_2O_3 jusqu'à $\text{MnO}^{1,58}$, ne modifie pas le réseau cristallin du produit initial. La décomposition thermique du bioxyde MnO_2 donne, à partir de $\text{MnO}^{1,95}$, certaines raies du sesquioxyde Mn_2O_3 ; pour le bioxyde PbO_2 , au contraire, la décomposition, jusqu'à $\text{PbO}^{1,66}$ n'altère pas le réseau de PbO_2 .

Ainsi, pour $\text{MnO}^{1,58}$, la présence de 20 % de bioxyde ne modifierait pas le réseau du sesquioxyde Mn_2O_3 . Dans le cas de $\text{PbO}^{1,66}$, il y aurait 50 % de Pb_2O_3 ou un peu plus de 50 % de Pb_3O_4 .

Dans l'hypothèse de l'existence d'oxydes intermédiaires, correspondants au départ progressif d'atomes d'O, il faudrait admettre que l'effondrement de l'édifice cristallin, ne se produit que pour des oxydes intermédiaires de degrés oxydimétriques assez éloignés.

Le Blanc et Wehner pensent qu'il se forme une solution solide de l'oxyde Pb_3O_4 noir dans le bioxyde PbO_2 . La saturation en l'oxyde Pb_3O_4 , révélée par l'apparition brusque du diagramme de ce corps, comme la disparition du diagramme de PbO_2 se produirait pour la composition globale $\text{PbO}^{1,66}$.

En dessous de ce degré oxymétrique et jusqu'à l'oxyde $\text{PbO}^{1,33}$, l'oxygène, par pénétration dans les espaces interatomiques de l'oxyde Pb_3O_4 noir, donnerait un autre genre de solution solide et ainsi l'oxyde Pb_2O_3 n'existerait pas. Cet oxyde Pb_3O_4 noir, capable de dissoudre l'Oxygène, serait une variété allotropique de l'oxyde Pb_3O_4 rouge ou minium.

On peut se demander si une autre méthode de recherche, par exemple : la décomposition de l'oxyde PbO^2 , à des températures régulièrement croissantes, suivie à la balance ou par un dispositif thermomagnétique, ne révélerait pas l'existence de Pb^2O^3 .

Donc, si les diagrammes Debye Scherrer apportent, parfois, des preuves décisives de l'existence d'espèces définies, ils ne peuvent servir, dans bien des cas, qu'à étayer des hypothèses incertaines par ailleurs.

CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE

Les méthodes de recherche par : la décomposition à des températures régulièrement croissantes, la dilatométrie, ou les diagrammes de poudre, utilisées séparément, peuvent être déficientes dans l'identification des espèces chimiques.

On peut espérer, néanmoins, que le recoupement des résultats fournis par ces trois méthodes doit permettre, dans la plupart des cas, cette identification, bien qu'il soit souhaitable d'utiliser des techniques aussi variées que possible.

DEUXIEME PARTIE

COMPOSES MANGANEUX PRODUITS DE LEUR OXYDATION

La recherche des oxydes intermédiaires nécessite l'utilisation des diagrammes X de référence relatifs aux variétés allotropiques éventuelles des oxydes que j'ai appelés *normaux* (page 7) et de leurs hydrates. J'en ai identifié un certain nombre. Toutefois, pour le protoxyde MnO et l'oxyde salin Mn^3O_4 , je n'ai pas encore étudié, complètement, l'influence des différents facteurs de la formation des variétés allotropiques ou des hydrates éventuels de ces oxydes.

CHAPITRE PREMIER

L'OXYDE MANGANEUX MnO ET SON HYDRATE $Mn(OH)_2$

L'oxyde manganoux a été préparé par des méthodes bien connues.

A partir du nitrate de manganèse, j'ai obtenu vers 300° (p. 32) du bioxyde impur qui, après purification, donne à l'analyse MnO_2 avec une précision de l'ordre de 3 0/00. Ce bioxyde, réduit dans l'hydrogène, vers 300° , fournit un protoxyde de couleur vert clair.

On arrive au même résultat par la décomposition thermique du carbonate de manganèse dans un tube effilé. La présence de gaz carbonique empêche toute oxydation à condition de sceller le tube avant son refroidissement.

Afin de déterminer si, à haute température, on a le même produit que précédemment, j'ai utilisé le four Chaudron. Après refroidissement, dans le vide, le produit obtenu, vers 1800°, à partir du carbonate, donne une poudre d'un vert foncé éclatant.

Les oxydes manganoux, préparés par ces trois méthodes, ont tous le même diagramme X caractéristique du système cubique.

On sait le rôle important de l'hydrate manganoux dans la théorie proposée par M. G. Bertrand pour l'oxydation de l'hydroquinone par l'oxygène, en présence d'un sel manganoux (23). Malheureusement je n'ai pu qu'aborder l'étude de l'oxydation de l'hydrate manganoux (p. 25). Le diagramme X de ce produit a été fait sur des cristaux blancs, transparents, de pyrochroïte de Nordmark (Suède). M. Orcel a étudié ce minéral au point de vue cristallographique (1) ; je le remercie d'avoir bien voulu m'en donner un échantillon et en vérifier les caractères optiques.

CHAPITRE II

OXYDATION DU SULFATE MANGANEUX PAR L'EAU OXYGÉNÉE EN MILIEU ALCALIN

Bibliographie

D'après Carnot (24), un mélange de sel manganoux et d'eau oxygénée donne, par addition d'ammoniaque en excès, un précipité de formule Mn^6O^{11} ou $5MnO^2.MnO$. Gorgeu, dans les conditions indiquées, ailleurs, par Carnot (25), trouve que la potasse ou l'ammoniaque versée dans un sel manganoux, en solution concentrée ou étendue, contenant un excès d'eau oxygénée compris entre 1 1/3 et 2 1/3 équivalents, précipite un oxyde dont la composition est à peu près Mn^2O^3 (26). Plus tard, Carnot (27) vérifie l'exactitude de ses résultats. Gorgeu (28) fait, à nouveau, cinq expériences avec du chlorure de manganèse, dans des conditions variables de concentration et d'excès d'eau oxygénée ou d'ammoniaque. Les compositions

des précipités obtenus évoluent entre $MnO^{1.49}$ et $MnO^{1.52}$. Carnot (29) fait remarquer à ce sujet qu'il faut un excès d'eau oxygénée pour préparer Mn^6O^{11} et plus tard, dans une série de dix expériences, il retrouve ce composé avec une précision de l'ordre de $5 \text{ }^{10^{-6}}$ (30). Il croit que Gorgeu s'est placé dans des conditions bien différentes des siennes et il montre, maintenant, qu'un grand excès d'eau oxygénée (environ 10 % dans ses expériences) n'est pas nécessaire. On peut, même, trouver plus d'oxygène actif sur le précipité qu'on n'en a apporté ; ceci est dû, sans doute, à l'air dissous dans l'eau.

Les divergences des résultats entre ces deux auteurs paraissent inexplicables. Aussi, était-il nécessaire d'entreprendre une étude systématique de l'influence des différents facteurs de la réaction (51).

A) ETUDE ANALYTIQUE ET AUX RAYONS X DES PRECIPITES DONNES PAR LA REACTION

J'ai expérimenté dans des conditions voisines de celles indiquées par Carnot (30).

On opère sur 350^{cc} d'une solution contenant 0^{mo}00931 de sulfate manganoux et, en général, une quantité d'eau oxygénée pouvant libérer 0^{mo}00931 d'oxygène. On y verse, à froid, en agitant sans arrêt, 50^{cc} d'une solution d'ammoniaque ou de potasse de titre convenable. L'ébullition, obtenue en 6 minutes, est prolongée 4 minutes. On filtre, puis on lave le précipité avec 300^{cc} d'eau. L'expérience montre que le filtrat ne contient pas d'eau oxygénée.

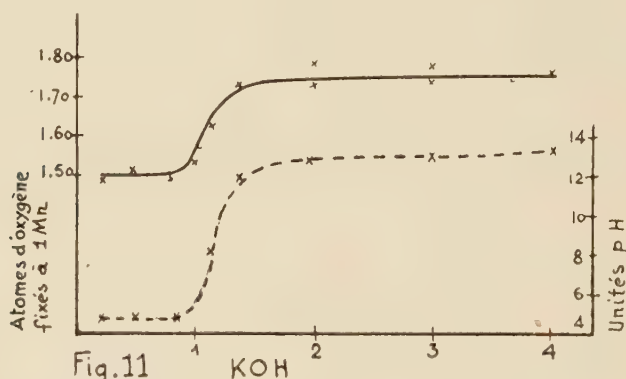
Influence de la quantité d'ammoniaque et de la concentration en sulfate.

Les expériences sont faites avec des quantités d'ammoniaque variant du quart au triple de celles qui, théoriquement, précipiteraient le manganèse du sulfate. On obtient toujours, à 1 % près, un hydrate $Mn^2O^3H^2O + aq.$ (p. 27) : noir, d'aspect colloïdal, formé, dans certains cas, en présence de sel manganoux. La concentration de ce sulfate, variable dans les différentes expériences, n'influence donc pas l'oxydation. La durée de l'ébullition, au delà de 10 minutes, comme le passage

d'un courant d'oxygène dans la solution ne modifie pas la composition de l'hydrate qui est bien cristallisé, d'après les rayons X.

Influence du pH

Pour avoir des mesures faciles, on précipite le manganèse avec de la potasse. La courbe en pointillé, de la fig. 11, indique les pH, pris en solution, après formation de l'oxyde. Pour les 2 courbes, l'unité, en abscisses, correspond à la quantité de potasse donnant, en théorie, la précipitation complète du manganèse.



En fait, dans ce cas, 2 % environ du manganèse total restent en solution. Le sesquioxyde, qui se forme à pH constant, a l'aspect du sesquioxyde donné précédemment par l'ammoniaque. Ces 2 sesquioxydes sont identiques d'après les rayons X.

Si on emploie un excès de potasse, tout le manganèse précipite. On a des oxydes dont les compositions sont comprises entre $\text{MnO}_{1.50}$ et $\text{MnO}_{1.80}$. Ils retiennent, après lavage ordinaire, des quantités importantes de potasse et sont mal cristallisés, d'après les rayons X. Cependant, leurs diagrammes présentent, nettement, certaines raies du bioxyde MnO_2 (p. 44). On peut admettre que ce sont des mélanges de MnO_2 et de $\text{Mn}^{2+}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (p. 27).

Si l'oxydation en présence d'ammoniaque (dans mes conditions d'expérience) s'arrête au sesquioxyde, c'est, sans doute, en raison des faibles variations de pH produites par cette base

en présence du sulfate d'ammoniaque libéré par la réaction. Avec de l'ammoniaque concentrée, les résultats pourraient être différents. Ce serait, dans ce cas, une explication de la divergence des résultats obtenus par Carnot et Gorgeu.

Influence de la quantité d'eau oxygénée

Une quantité double de celle qui transforme en bioxyde tout le sel manganoux ne modifie pas les résultats.

B) MECANISME DE LA REACTION

Il est possible que les oxydes se forment par la précipitation de l'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^2$ suivie d'une oxydation rapide de ce dernier. En effet, précipitons, partiellement, le manganèse du sulfate par l'ammoniaque ou la potasse ; puis, ajoutons de l'eau oxygénée. Son action, qui s'exerce à pH constant, donne du sesquioxyde hydraté, identique, d'après les rayons X, à ceux que j'ai décrits ci-dessus.

En utilisant un excès de potasse, l'oxydation ne s'arrête pas au sesquioxyde, le produit est mal cristallisé ; mais, son diagramme X a des raies communes avec les diagrammes précédents.

CONCLUSIONS DU DEUXIÈME CHAPITRE

On précipite, en totalité ou en partie, sous forme d'hydrate $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$, le manganèse d'une solution de sulfate, mélangée d'eau oxygénée, par addition d'ammoniaque. On a aussi cet hydrate $\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$ en employant de la potasse sans excès.

Au contraire, avec un excès de potasse, le sesquioxyde est partiellement transformé en bioxyde α et retient de la potasse.

L'oxydation (dans des conditions comparables) par l'eau oxygénée, de l'hydrate manganoux, précipité dans une solution de sulfate manganoux à l'aide d'une base, amène aux mêmes résultats.

CHAPITRE III

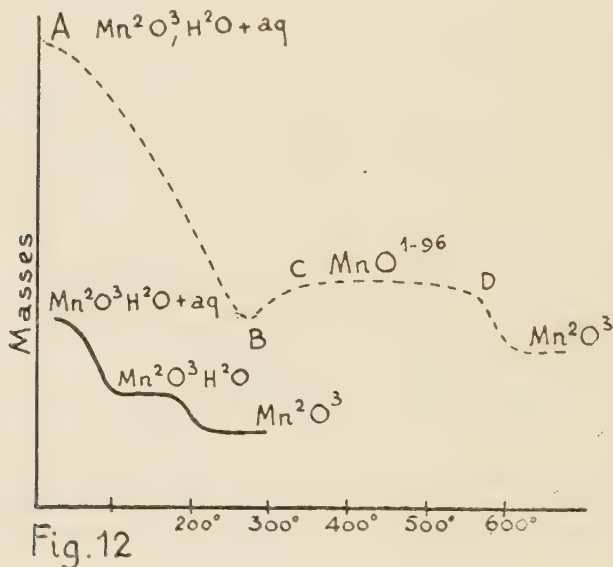
ETUDE PAR LA GRAVIMETRIE, LA DILATOMETRIE,
LES RAYONS X DE L'HYDRATE $\text{Mn}^{2+}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$
ET DES VARIÉTÉS ALLOTROPIQUES
DU SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

La déshydratation du sesquioxyde a été effectuée dans des conditions variées.

A la température ordinaire, on tend très lentement vers la composition de l'hydrate du sesquioxyde $\text{Mn}^{2+}\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

*Déshydratation, dans un courant d'air,
à des températures régulièrement croissantes.*

L'étude est faite avec la balance spéciale (décrite à la page 10).



On obtient des courbes, dont l'allure se rapproche de la courbe en pointillé (fig. 12). La partie AB représente la déshydratation, qui est accompagnée, avant la fin du phénomène, d'une oxydation. De B à C, celle-ci se poursuit et donne des oxydes intermédiaires, entre $\text{MnO}^{1.91}$ et $\text{MnO}^{1.96}$. Ce sont, sans

doute, des mélanges du sesquioxyde et du bioxyde ; mais les diagrammes X ne présentent que les raies du bioxyde $\text{MnO}^{2\beta}$ (page 33).

Au delà de D, il se forme du sesquioxyde donnant un diagramme de poudre très net. Je l'appellerai $\text{Mn}^{2\text{O}^{3\beta}}$ (paragrapes suivants).

*Déshydratation, dans le vide partiel,
à des températures régulièrement croissantes.*

On utilise le dispositif décrit antérieurement (page 12).

La courbe pleine (fig. 12) montre la transformation du produit initial en hydrate $\text{Mn}^{2\text{O}^3}.\text{H}^{2\text{O}}$.

Les diagrammes X des deux poudres sont identiques au diagramme X de la manganite (a) dont les paramètres cristallins ont été déterminés récemment par Garrido (50). La méthode, ici employée, révèle donc l'existence d'un seul hydrate du sesquioxyde. Cet hydrate, vers 250° , donne du sesquioxyde anhydre, noir, qui, à cette température, s'oxyderait facilement. C'est ainsi que se forme, sans doute, le bioxyde impur quand la déshydratation est effectuée en présence d'air (paragraphe précédent).

Variétés allotropiques du sesquioxyde

Le diagramme X du sesquioxyde, oxydable à chaud, est nettement différent de celui du sesquioxyde obtenu précédemment à partir du bioxyde impur. Ainsi, il est naturel d'admettre l'existence de deux variétés allotropiques du sesquioxyde. J'appelle $\text{Mn}^{2\text{O}^{3\alpha}}$ la variété noire, oxydable à l'air chaud, obtenue à la température la plus basse et, $\text{Mn}^{2\text{O}^{3\beta}}$, la variété, également noire, inoxydable à l'air chaud, obtenue à température élevée (57).

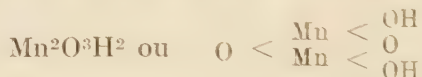
Le diagramme X de ce sesquioxyde ordinaire, $\text{Mn}^{2\text{O}^{3\beta}}$, présente les raies les plus intenses du diagramme de la braunite : minerai impur contenant 8 % de silice. Une étude récente de

(a) Les diagrammes de poudre des oxydes ou hydrates du manganèse naturels et artificiels, de mêmes formules, ont été faits par S. Goldsztaub. Un mémoire sera publié ultérieurement.

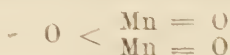
ce minéral a conduit Orcel et Pavlovitch (52) à lui attribuer la formule $(\text{Mn}, \text{Si})^2\text{O}^3$.

En 1905, M. G. Bertrand (53) avait prévu l'existence de 2 variétés cristallines du sesquioxyde pouvant se former par des mécanismes que je rappelle brièvement :

a) L'oxydation de l'hydrate manganoux donne la manganite



qui par déshydratation fournit le sesquioxyde



b) L'action du bioxyde sur le protoxyde peut fournir un manganite manganoux $\text{O} = \text{Mn} < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} > \text{Mn}$

« dont la formule de structure paraît très bien s'appliquer à la braunite. De nombreuses analyses ont montré, en effet, que ce minéral renferme souvent du silicium et du baryum ; le premier élément y remplacerait l'atome de manganèse acide, le second l'atome de manganèse basique ».

On voit que le mécanisme proposé par M. G. Bertrand est en accord avec la méthode que j'ai utilisée pour isoler $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{x}$. Une méthode différente a donné, à Leblanc et Wehner (p. 33) ce sesquioxyde sous une forme impure.

Identification par la dilatométrie de :



A l'aide d'une pâte de l'hydrate, par moulage, puis séchage lent à l'air, on prépare des bâtonnets dont on suit la variation de longueur en fonction de la température régulièrement croissante (21). L'oxydation est tout à fait superficielle et ne gêne pas dans cette étude.

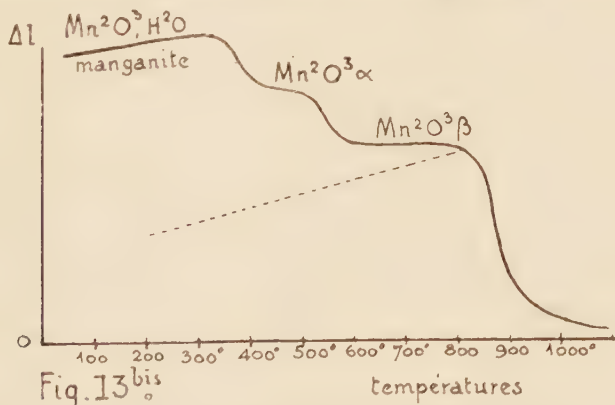
La courbe obtenue (fig. 13) montre l'existence de l'hydrate $\text{Mn}^2\text{O}^3.\text{H}^2\text{O}$, son passage, avec contraction brusque, au sesquioxyde $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{x}$ et la transformation de ce dernier, vers 500°, en $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{y}$. Ce produit présente un retrait considérable, aussi, on n'observe pas au dilatomètre sa transformation en oxyde salin Mn^2O^4 , de couleur brique clair, auquel il donne naissance

vers 900°. Le même retrait se manifeste pareillement, dès 650°, avec des bâtonnets obtenus par compression de $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3\beta}$.



Etude dilatométrique de la manganite naturelle $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3\beta}.\text{H}^{2+}\text{O}$.

Avec la manganite les mêmes phénomènes se produisent mais sans retrait important pour $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3\beta}$. Aussi la courbe dila-



tométrique (fig. 13^{bis}) marque la transformation du sesquioxide en $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{3\beta}$. D'une expérience à l'autre on trouve quelques différences dans les températures de décomposition suivant

qu'on chauffe plus ou moins vite ou qu'on opère sur des bâtonnets plus ou moins gros. Il semble que $Mn^2O^3\alpha$ retienne des traces d'eau. Par contre, la précision analytique pour $Mn^2O^3\beta$ et Mn^3O^4 est excellente (de l'ordre de $2^{0.00}$). Les diagrammes X de $Mn^2O^3\alpha$ et Mn^3O^4 ont une certaine analogie.

Enfin, on n'observe pas de réversibilité dans la transformation de la variété $Mn^2O^3\alpha$ en $Mn^2O^3\beta$; le refroidissement lent de ce dernier donne les courbes en pointillé des fig. 13 et 13^{bis}. Elles montrent que la dilatation des produits étudiés est compensée, presque en totalité, avant chaque transformation, par le retrait.

Une étude de la manganite par l'analyse thermique différentielle a été faite par Pavlovitch (55).

CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

La déshydratation, à l'air chaud, de l'hydrate $Mn^2O^3.H^2O$, est simultanée à une oxydation et donne du bioxyde β impur.

A l'abri de l'air, on obtient du sesquioxyde $Mn^2O^3\alpha$ oxydable à l'air chaud. Ce sesquioxyde se transforme vers 600° , en la variété allotropique ordinaire $Mn^2O^3\beta$ inoxydable par l'air, à chaud.

Le diagramme X de la variété $Mn^2O^3\alpha$ présente certaines analogies avec celui de l'oxyde salin Mn^3O^4 , marron, résultant de la décomposition thermique de la variété $Mn^2O^3\beta$.

Les raies des diagrammes X des composés définis, caractérisés dans cete étude, sont données dans les schémas de la figure 14. Les intensités relatives des raies sont figurées, très approximativement, par l'épaisseur des traits.

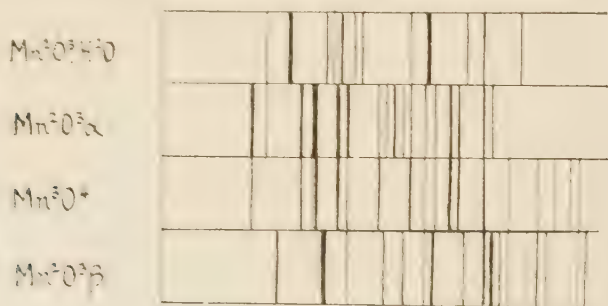


Fig. 14

CHAPITRE IV

PRODUITS OBTENUS PAR LA DECOMPOSITION THERMIQUE A L'AIR DES SELS MANGANEUX :



Bibliographie

Les résultats obtenus par divers auteurs dans la décomposition thermique des sels manganoux sont, parfois, assez inattendus. Ainsi, d'après Gorgeu (5), le grillage du chlorure sec donne un sel, de formule approximative $2\text{Mn}^2\text{O}^3.\text{MnCl}^2$; le carbonate et l'oxalate fournissent des oxydes intermédiaires entre MnO^2 et Mn^2O^3 . Enfin, plusieurs auteurs indiquent que l'oxyde salin Mn^3O^4 , préparé par voie sèche, serait amorphe (31).

Il était utile de faire une étude assez complète de ces décompositions (56).

Elles se produisent, pour un sel donné, à des températures un peu différentes suivant les conditions opératoires : vitesse de chauffe, masse du sel, etc. Elles ont été faites, à des températures régulièrement croissantes, à l'aide de la balance spéciale décrite page 10.

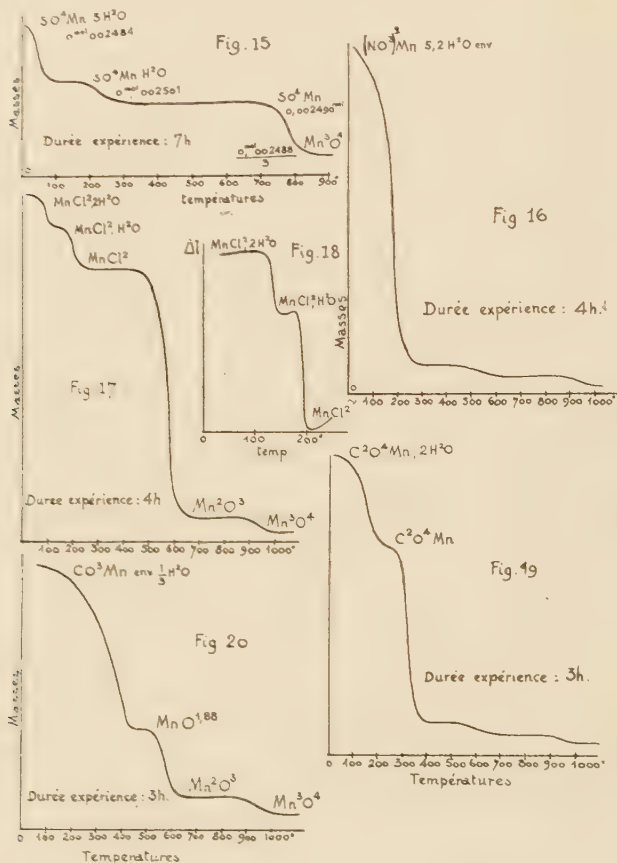
A) OXYDES ET HYDRATES OBTENUS

Etude du Sulfate (fig. 15). — Si on ajoute de l'alcool à 95° à une solution saturée, à 20°, en sulfate, il se forme deux phases liquides. Par décantation de la phase : alcool + eau, qui surnage, et additions répétées d'alcool, on obtient des cristaux de formule $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$. La décomposition thermique de cet hydrate donne un autre hydrate $\text{SO}^4\text{Mn}.1\text{H}^2\text{O}$ (fig. 15). Ce sont les seuls, parmi les nombreux hydrates décrits, que l'on obtienne facilement purs au-dessus de 20°, comme le montre, d'ailleurs, le diagramme résumant les études faites par voie humide (32).

Etude du nitrate (fig. 16). — Le sel déliquescent fond, vers 30°, dans son eau d'hydratation. La décomposition thermique n'indique ici l'existence d'aucun hydrate. Elle laisse vers 300° un bioxyde impur ($\text{MnO}^{1.95}$) qui a le même diagramme que le

bioxyde pur obtenu en lavant ce composé ($\text{MnO}^{1,95}$) à l'acide azotique, puis à l'eau.

Ce produit donne ensuite les oxydes Mn^2O^3 puis Mn^3O^4 , comme on le voit sur la courbe.



Etude du chlorure dihydraté (fig. 17). — D'après divers auteurs, l'existence du chlorure à $1\text{H}_2\text{O}$ semble incertaine. La méthode, ici employée, donne cet hydrate, dont l'existence est confirmée par une étude dilatométrique (courbe de la fig. 18). On obtient, aussi facilement, le chlorure anhydre sans employer, comme on le fait habituellement, un courant d'acide chlorhydrique gazeux. L'analyse des produits obtenus, avant la décomposition totale du chlorure, donne des compositions intermédiaires entre MnO^2 et Mn_2O^3 . Le chlorure,

fondus vers 650° , est retenu énergiquement, après lavage, par ces oxydes, dont la composition est trop variable pour qu'on puisse envisager l'existence d'oxychlorures définis.

Etude de l'oxalate dihydraté (fig. 19). — Il donne l'oxalate anhydre, puis un oxyde, de composition $\text{MnO}^{1,60}$ contenant souvent du carbonate, enfin Mn^{2}O^3 et Mn^{3}O^4 .

Etude du carbonate (fig. 20). — On obtient aussi, dans un certain intervalle de température, un produit de composition constante dans une expérience, mais variable d'une expérience à l'autre. Il contient du carbonate et dans le cas de la figure 20, l'analyse donnait pour l'oxyde la formule $\text{MnO}^{1,88}$.

B) DIAGRAMME X DES OXYDES OBTENUS

Oxydes salins Mn^{3}O^4

Tous les oxydes obtenus, vers 950° , par la décomposition du nitrate, du chlorure, du carbonate, et de l'oxalate et vers 850° par la décomposition du sulfate fournissent des diagrammes X remarquables, identiques à celui de la hausmanite.

Sesquioxydes. — Sauf pour le sulfate, tous les sels précités donnent vers 700° , du sesquioxyde bien cristallisé, dont le diagramme X est celui de $\text{Mn}^{2}\text{O}^3\beta$ (p. 27).

Oxydes intermédiaires. — L'oxyde $\text{MnO}^{1,60}$ (fig. 19) a le diagramme du sesquioxyde $\text{Mn}^{2}\text{O}^3\alpha$ (p. 27). On peut donc admettre que cet oxyde $\text{MnO}^{1,60}$ est un mélange de sesquioxyde α et de bioxyde. D'ailleurs, Le Blanc et Wehner (3), par l'oxydation du protoxyde MnO , obtenu dans la décomposition thermique de l'oxalate, ont aussi atteint, sensiblement, le même degré d'oxydation $\text{MnO}^{1,58}$.

Ils ont montré, par les rayons X, qu'il devait exister une variété allotropique du sesquioxyde, très oxydable, qu'ils n'ont préparée qu'à l'état impur ($\text{MnO}^{1,58}$).

L'oxyde $\text{MnO}^{1,88}$ est un mélange des oxydes MnO et $\text{MnO}^{2\beta}$.

Bioxydes. — Le bioxyde préparé à partir du nitrate (p. 31) donne un diagramme X très caractéristique. J'appellerai cette variété de bioxyde obtenue par voie sèche, vers 300° , $\text{MnO}^{2\beta}$ (La variété α se préparant, en général, par voie humide, comme on le verra, page 44). Le bioxyde $\text{MnO}^{2\beta}$ a le même diagramme X que la pyrolusite.

CONCLUSIONS DU QUATRIÈME CHAPITRE

Le tableau, ci-après, résume les résultats donnés par la décomposition thermique de quelques sels manganeux dans un courant d'air chaud.

Sels étudiés :	Oxydes obtenus :
Sulfate :	$Mn^{2+}O^4$ vers 850^0
Chlorure :	$Mn^{2+}O^{3\beta}$ vers 700^0 - $Mn^{3+}O^4$ vers 950^0
Oxalate :	$Mn^{2+}O^{3\alpha}$ impur vers 450^0 - $Mn^{2+}O^{3\beta}$ vers 700^0 - $Mn^{3+}O^4$ vers 950^0
Carbonate :	$MnO^{2\beta}$ impur vers 450^0 - $Mn^{2+}O^{3\beta}$ vers 700^0 - $Mn^{3+}O^4$ vers 950^0
Nitrate :	$MnO^{2\beta}$ vers 450^0 - $Mn^{2+}O^{3\beta}$ vers 700^0 - $Mn^{3+}O^4$ vers 950^0

RESUME DE LA DEUXIEME PARTIE

Les différentes techniques employées donnent les résultats suivants :

Il paraît n'exister qu'une seule variété de protoxyde manganoux MnO . On n'obtient, aussi, qu'un oxyde salin $Mn^{3+}O^4$ par la décomposition thermique du sulfate de manganèse ou du sesquioxyde $Mn^{2+}O^{3\beta}$. Ce dernier est fourni, vers 600^0 , par la décomposition thermique du bioxyde $MnO^{2\beta}$ ou par l'oxydation du chlorure manganoux à l'air, ou encore par la transformation allotropique, à l'abri de l'air, du sesquioxyde $Mn^{2+}O^{3\alpha}$. Cette variété allotropique du sesquioxyde provient de l'hydrate correspondant, $Mn^{2+}O^{3\beta}H_2O$, desséché, vers 250^0 , à l'abri de l'air.

Cet hydrate résulte de l'oxydation, à un pH convenable, d'un sel manganoux en solution.

Enfin, le bioxyde $MnO^{2\beta}$ s'obtient par la purification du bioxyde impur ($MnO^{1.95}$) donné par : la décomposition thermique du nitrate, vers 300^0 , ou l'oxydation, à cette température, de l'hydrate $Mn^{2+}O^{3\beta}.H_2O$.

De nombreux mélanges des composés précipités, considérés parfois comme espèces définies, ont été identifiés par nos expériences.

TROISIEME PARTIE

COMPOSES OXYGENES SUPERIEURS DU MANGANESE
PRODUITS DE LEUR REDUCTION

CHAPITRE PREMIER

LE BIOXYDE DE MANGANESE ET SES HYDRATES

A) IMPURETE DU BIOXYDE DE MANGANESE

J'ai signalé, brièvement, dans l'introduction, l'impossibilité de préparer directement du bioxyde pur. Il semble nécessaire d'exposer en détail les différentes hypothèses qui expliquent ce fait expérimental.

1°) *Formation de manganites manganoux.*

Ils dériveraient d'un acide hypothétique $(\text{MnO}^2)^n\text{H}^2\text{O}$. Ainsi M. Cocosinski (33), en lavant le composé $2\text{MnO}^2.\text{K}^2\text{O}$, obtenu à 600° , par la décomposition du permanganate élimine progressivement de la potasse. Aussi, il admet l'existence des manganites de formule générale $(\text{MnO}^2)^n\text{K}^2\text{O}$, plus ou moins hydrolysables.

2°) *Formation de solutions solides ou de cristaux mixtes entre le bioxyde de manganèse et les oxydes métalliques.*

Gorgeu (34) peut fixer de 1,75 à 1,90 équivalent d'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^2$, précipité, sur du bioxyde en suspension dans l'eau.

Cependant, les études, à l'aide des diagrammes de poudre faites par Leblanc et Wehner (3), ont amené ces auteurs à penser que, dans la décomposition thermique du bioxyde, il ne se forme pas de solutions solides, entre les oxydes obtenus.

3°) *Formation de mélanges $x\text{MnO}^2 + y\text{MnO}$.*

Je pense qu'on doit envisager, dans certains cas, la simultanéité de plusieurs réactions dont l'une est prépondérante. Ainsi, il est possible (p. 42) que la destruction de l'acide permanganique donne initialement l'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^2$ qui, ensuite, se transforme, incomplètement, en bioxyde par l'action d'un excès d'acide permanganique. Il en résulte un mélange $x\text{MnO}^2 + y\text{Mn}(\text{OH})^2$.

4°) *Formation de composés d'adsorption des oxydes métalliques sur le bioxyde.*

Il semble inutile de rappeler ici les différentes théories qui expliquent le phénomène d'adsorption. On trouvera, dans plusieurs thèses (35), une bibliographie de la question.

Indiquons seulement les faits expérimentaux justifiant son application au cas du bioxyde de manganèse.

Plusieurs auteurs (34) ont signalé que ce bioxyde agit sur les solutions d'électrolytes. Il fixe surtout les bases et, d'une façon peu intense, les acides. Il semble difficile d'expliquer, autrement que par l'adsorption, l'attaque des sulfates dont les solutions deviennent acides au tournesol. Cette action est plus ou moins intense, suivant le mode de préparation du bioxyde, ce qu'on peut attribuer à des différences dans la grandeur de la surface.

Si l'on accentue l'adsorption des bases par l'élimination de l'acide libéré, on tend, assez rapidement, vers une limite de saturation du bioxyde. On remarque qu'il y a continuité dans la variation de composition des produits formés si l'un des facteurs d'adsorption évolue, aussi, d'une façon continue. Quand on se rapproche de la saturation, il est difficile d'attribuer au composé une formule simple (35).

Le produit adsorbé est plus ou moins dissimulé à l'action

de ses réactifs (35). Par exemple l'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})_2$ est peu oxydable, la potasse difficilement éliminable par l'eau.

Enfin, l'adsorption, obtenue au moment où le support d'adsorption se forme par précipitation, est plus intense que celle qui a lieu sur un précipité déjà formé (35). C'est là, évidemment, une gêne pour les recherches puisqu'on ne peut faire que des adsorptions secondaires sur des produits déjà adsorbés lors de la formation d'un précipité.

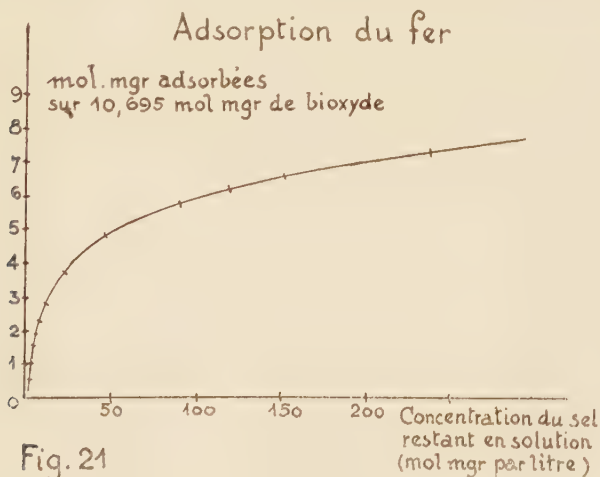
D'après Van Bemmelen (36), on pourrait rattacher le phénomène relatif au bioxyde à ceux de l'adsorption simple s'il n'y avait les faits suivants :

a) Le phénomène a lieu, avec une certaine réversibilité, entre les substances pouvant donner des combinaisons chimiques.

b) Le produit adsorbé peut être déplacé par un autre, l'adsorption étant sélective.

L'action d'une solution de soude sur le bioxyde a été étudiée par Van Bemmelen (36) et Tillmanns (12).

« L'adsorption au sein des solutions salines par le bioxyde de manganèse et généralités sur ce phénomène » est le sujet de la thèse de M. Geloso (35) qui s'est intéressé surtout au sulfate manganoux, au sulfate de cuivre, au sulfate de nickel et au sulfate ferrique. Ce dernier cas est à signaler par l'import-



tance du phénomène (fig. 21). Il était intéressant, aussi, d'étudier l'adsorption dans des systèmes binaires d'électro-

lytes. Les travaux de Mlle L. S. Lévy (37) précisent les conditions des adsorptions simultanées Fe-Cu, Ni-Fe, Ni-Cu sur le bioxyde de manganèse.

B) VARIETES ALLOTROPIQUES ET HYDRATES DU BIOXYDE

Ces faits montrent qu'il était utile de reprendre la préparation du bioxyde par différentes méthodes, de chercher ses hydrates éventuels et aussi ses variétés allotropiques.

Des auteurs japonais (38) ont, en effet, signalé que les bioxydes artificiels présentaient des diagrammes de poudre différents. Biltz (48) pense identifier l'hydrate MnO^3H^2 de la façon suivante :

On le prépare par l'action du sulfate de manganèse sur le permanganate. Par une série de lavages à -80° , avec de l'ammoniac liquide, on élimine l'eau non combinée. L'analyse du produit, à la température ordinaire, donne, environ, MnO^2 , $1,03\text{H}^2\text{O}$, $0,59\text{NH}^3$, $0,05\text{K}^2\text{O}$. Cependant, si on ne réchauffe qu'à -68° , on a encore de l'ammoniac liquide à une pression supérieure à 40^{mm} d'eau, puis on note une chute brusque de la pression (figure 22) pour les compositions :

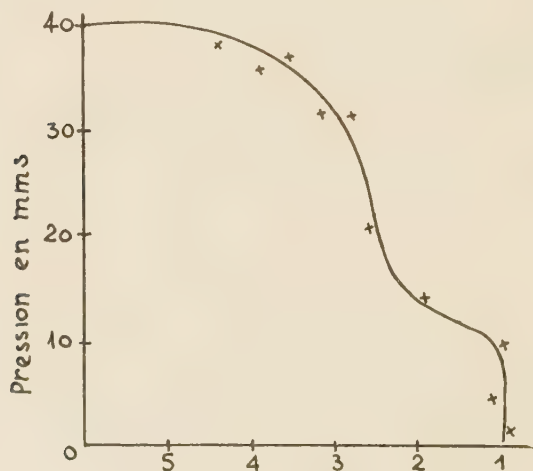
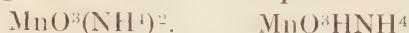


Fig.22 molécules NH^3 par mol. MnO^2



qui correspondraient aux composés instables



On voit que l'hydrate hypothétique, MnO^3H^2 , n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté.

Il restait donc à élucider la question des variétés allotropiques du bioxyde, amorcée par les auteurs japonais (38) et à rechercher les hydrates éventuels de ce composé :

Ces études font l'objet des chapitres II et III

RÉSUMÉ DU CHAPITRE I

L'étude bibliographique des oxydes du manganèse montre les faits suivants : Le bioxyde présente des variétés allotropiques. On admet l'existence d'un acide $\text{MnO}^2\text{H}^2\text{O}$ et même d'acides polymanganeux. $(\text{MnO}^2)^n\text{H}^2\text{O}$. Aucun de ces acides n'a été isolé. Aux acides polymanganeux correspondraient des oxydes intermédiaires, entre les oxydes MnO^2 et MnO , ou manganites manganeux. Le bioxyde formerait, dans certains cas, des solutions solides avec les autres oxydes, Mn^2O^3 , Mn^3O^4 ou MnO , et aussi sans doute des mélanges avec ces oxydes. Enfin l'adsorption du protoxyde sur le bioxyde donnerait des compositions intermédiaires entre MnO^2 et MnO .

CHAPITRE II

RECHERCHES PAR LA GRAVIMETRIE, LA DILATOMETRIE, LES RAYONS X, DES HYDRATES ET DES VARIÉTÉS ALLCTROPIQUES DU BIOXYDE DE MANGANESE

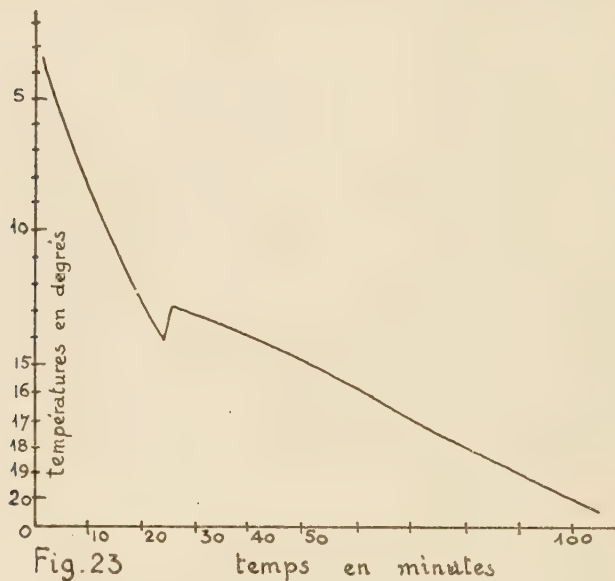
Préparation d'une solution d'acide permanganique.

La solution d'acide permanganique paraît être une matière première intéressante, car, soit par la décomposition spontanée ou thermique, soit par l'action d'un réducteur convenable, elle peut donner des oxydes ne contenant pas d'autre métal que le manganèse.

En vue de l'isolement d'un hydrate de l'anhydride permanganique, j'ai préparé des solutions concentrées d'acide per-

manganique. Il suffit de faire une solution saturée de permanganate de baryum qui, à 18° contient 1,41 mol. par litre de solution, ensuite d'y verser lentement, en évitant tout échauffement notable, la quantité calculée d'acide sulfurique pur donnant le déplacement total du baryum, et, enfin, de filtrer et de vérifier l'absence d'ions SO_4^{4-} ou Ba^{++} en solution.

Cette solution concentrée (environ 2,6 mol.) cristallise vers -13° (fig. 23). Les cristaux, obtenus à des températures de

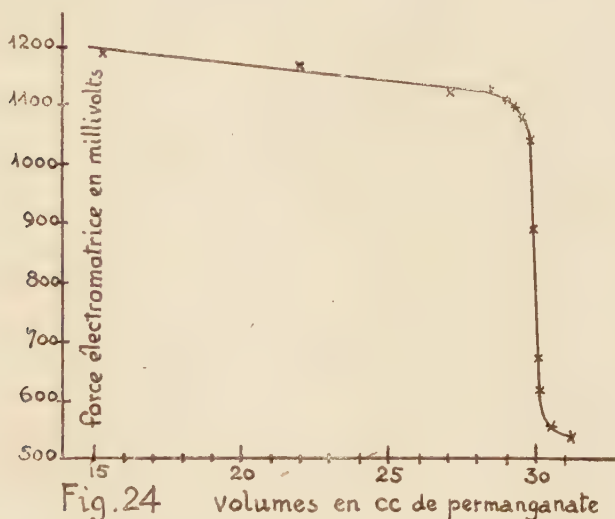


plus en plus basses, contiennent, après essorage à leur température de formation, des quantités croissantes d'acide permanganique. Ils sont donc formés par de la glace imprégnée de beaucoup d'acide. Dès lors, il est assez difficile, de concentrer en acide la solution. C'est sans doute parce qu'il restait dans nos essais trop peu de liquide à la température d'eutexie que celle-ci ne se marque pas sur la courbe de refroidissement.

La conductibilité moléculaire limite, environ 400 mhos, de sa solution, classe l'acide permanganique parmi les mono-acides forts.

J'ai pu réaliser un autre dosage de son acidité par la potentiométrie.

On détermine, au préalable, l'oxygène par l'acide oxalique en solution sulfurique. Le sulfate manganoux obtenu sert au dosage du manganèse. On utilise, ensuite, de la potasse (titrée par l'acide oxalique) en suivant la neutralisation de l'acide permanganique, avec une électrode de platine saturée d'oxygène (fig. 24). Le potentiel est assez long à s'éta-



blir dans la zone d'inflexion (environ un quart d'heure) après chaque addition de réactif.

Quelques essais avec une électrode de tungstène, dans une atmosphère d'oxygène ou d'azote, ne fournissent pas de meilleurs résultats.

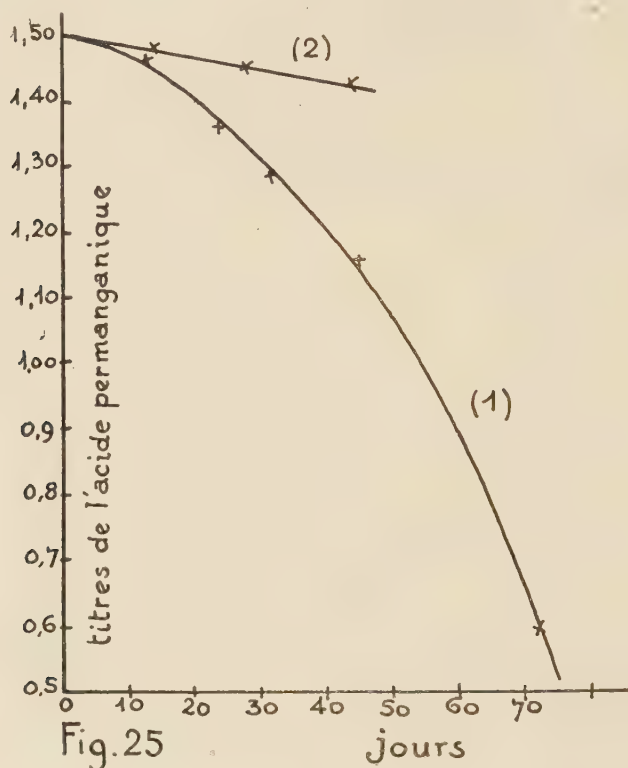
L'analyse donne la formule MnO^4H avec une précision de l'ordre de 5^{10}_{100} .

Décomposition spontanée de la solution d'acide permanganique.

La solution concentrée, environ 2,6 moléculaire, exposée à la lumière diffuse du laboratoire, se décompose assez rapidement, à la température ordinaire, et sent fortement l'ozone. En trois jours, elle est devenue 2 moléculaire.

J'ai étudié d'une façon plus précise, la réaction avec une solution assez étendue (0,3 moléculaire) (fig. 25). On note

(courbe 1) une accélération progressive de la vitesse de la décomposition sous l'influence du bioxyde apparu. Si, en



effet, (courbe 2) on filtre celui-ci, périodiquement, la décomposition est beaucoup moins rapide.

L'évaporation de solutions étendues, accélérée par le vide ou le barbotage d'air, à la température ordinaire, amène un dégagement spontané d'oxygène dès que la concentration est devenue suffisante.

Dans tous les cas, le bioxyde apparu est impur ($\text{MnO}^{1,95}$ environ). On peut se demander s'il ne se forme pas à la suite d'une réaction secondaire de l'acide permanganique sur le produit de sa décomposition complète : l'hydrate manganeux.

Variétés allotropiques du bioxyde de manganèse.

Rappelons quelques méthodes précédemment utilisées.

1) **Bioxyde anhydre.** — On le prépare, le plus souvent, par la décomposition thermique du nitrate de manganèse vers 300° (page 31). J'ai indiqué (page 26) un nouveau mode de formation : la déshydratation simultanée à une oxydation par l'air, vers 300° , de l'hydrate $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ces 2 méthodes fournissent du bioxyde impur (environ $\text{MnO}^{1,95}$). La purification se fait par des traitements répétés, à l'acide nitrique bouillant, suivis de lavages électrolytiques à l'eau et d'un séchage à l'air vers 100° . On a ainsi un bioxyde pur et anhydre que j'appelle $\text{MnO}^{2\beta}$. Il est identique, d'après les rayons X, à la pyrolusite.

2) **Bioxyde hydraté.** — La voie humide donne un bioxyde retenant énergiquement l'eau jusqu'à une température d'environ 400° . Il est caractérisé soit par un déficit en oxygène, soit par la présence d'oxydes métalliques étrangers, difficiles à éliminer par des lavages, même électrolytiques. Je n'examinerai, dans ce chapitre, que l'oxyde obtenu à partir de l'acide permanganique.

Le produit impur $\text{MnO}^{1,95}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (paragraphe précédent) est assez mal cristallisé. Chauffé à 100° , il se déshydrate partiellement et donne un diagramme X extrêmement net. La purification par l'acide nitrique faite comme précédemment, fournit après les lavages et un séchage pendant deux jours à 100° , une composition traduite par la formule $\text{MnO}^{2,0,56}\text{H}_2\text{O}$.

Ce bioxyde est identique, d'après les rayons X, au bioxyde impur dont il provient.

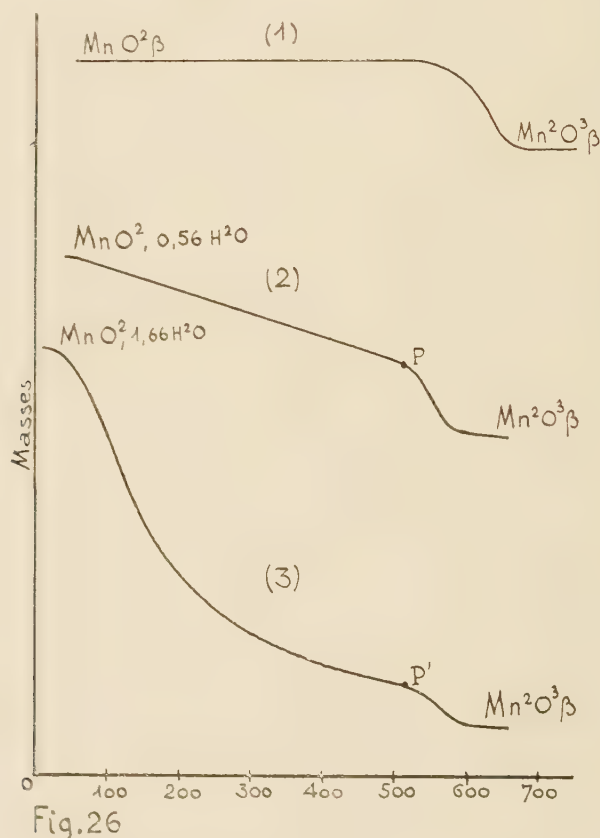
En vue de déceler, éventuellement, des hydrates décomposables au-dessous de 100° , il était nécessaire de réaliser une méthode de préparation donnant directement, à la température ordinaire, du bioxyde pur.

J'ai obtenu ce produit en ajoutant à la solution d'acide permanganique, de l'acide nitrique concentré. Après lavage électrolytique à l'eau, passage à la presse, séchage à la température ordinaire, la formule, en accord avec l'analyse du bioxyde, est $\text{MnO}^{2,1,66}\text{H}_2\text{O}$. Ce bioxyde, mal cristallisé, a le

même diagramme X que l'oxyde précédent de composition $\text{MnO}^{2,0,56\text{H}^2\text{O}}$; c'est une variété allotropique du bioxyde MnO^{2x} (paragraphe suivant) dont le diagramme diffère de celui de la pyrolusite.

Décomposition thermique de ces oxydes (fig. 26)

Elle est faite à l'aide de la balance spéciale, à des températures régulièrement croissantes (page 10). Le bioxyde $\text{MnO}^{2\beta}$ se décompose vers 600° en sesquioxyde $\text{Mn}^{2\text{O}^3\beta}$ (courbe 1).



Le bioxyde $\text{MnO}^{2,0,56\text{H}^2\text{O}}$ (courbe 2) et le bioxyde $\text{MnO}^{2,1,66\text{H}^2\text{O}}$ (courbe 3) perdent de l'oxygène dès 200° et conservent des traces d'eau jusque vers 500° avant de donner du sesquioxyde.

On n'identifie aucun hydrate de ces bioxydes. Ils contiennent donc de l'eau retenue mécaniquement ou adsorbée.

D'ailleurs, on a le même diagramme X pour tous les produits qui se forment en dessous de 500° . Ceux qu'on obtient au-dessus de cette température présentent des diagrammes de mélanges d'oxydes.

Il semble assez logique d'admettre, dès à présent, l'existence d'une deuxième variété allotropique du bioxyde. Je l'appelle $\text{MnO}^{2\alpha}$. Elle se forme par voie humide, retient l'eau énergiquement, sans donner d'hydrate défini, et perd de l'oxygène dès 250° .

Les expériences de calcination fournissent des résultats à peu près identiques, à des températures un peu différentes, en opérant soit dans l'oxygène, soit dans l'azote.

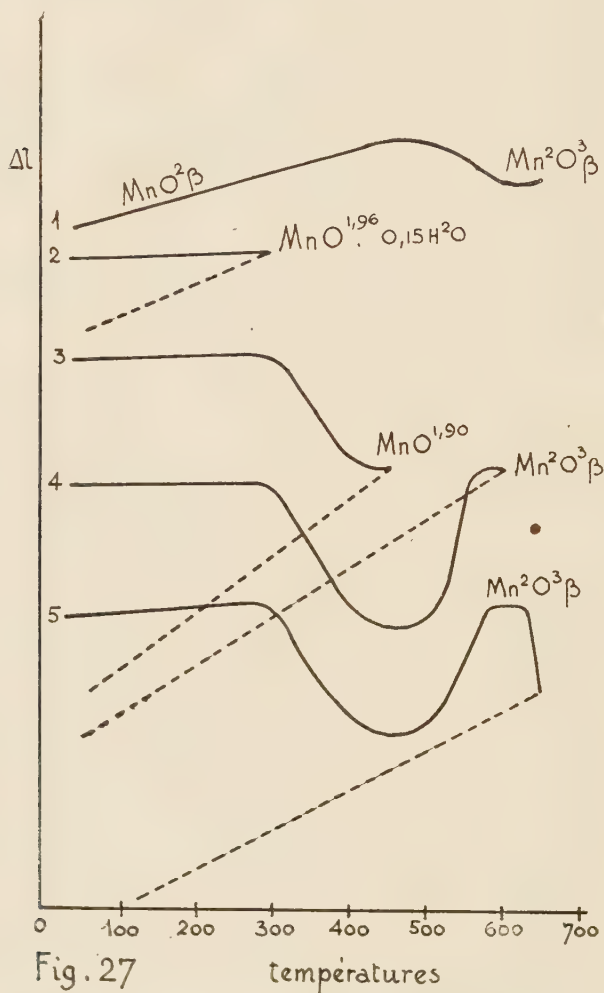
Etude dilatométrique des divers bioxydes (fig. 27).

J'ai utilisé une méthode antérieurement décrite (page 17). Des cylindres du bioxyde, $\text{MnO}^{2\beta}$, préparé à partir du nitrate, sont obtenus par agglomération à la presse. Ils donnent la courbe (1). Les courbes (2), (3), (4), (5) sont relatives au bioxyde α ($\text{MnO}^{2\alpha} \cdot 0,56\text{H}_2\text{O}$) : les expériences étant arrêtées à des stades de plus en plus avancés de décomposition. J'ai opéré avec des bâtonnets façonnés, par moulage d'une pâte, puis séchage prolongé à 100° . Par l'analyse des produits obtenus, l'étude de ce bioxyde α montre le départ progressif de l'oxygène, à partir de 250° . Elle conduit à examiner deux hypothèses : l'existence d'un composé défini dont la formule serait, approximativement, $\text{MnO}^{1,90}$ ou le passage d'une première à une deuxième variété allotropique impures du bioxyde.

Comme les compositions en P et P' dans les études à la balance (fig. 26) étaient assez variables avec les conditions de l'expérience, il semble préférable d'admettre la dernière hypothèse (58). Elle trouve une confirmation expérimentale dans le fait que le diagramme de $\text{MnO}^{2\alpha}$ disparaît progressivement à partir de 500° . A 524° on a seulement le diagramme, très net, de $\text{MnO}^{2\beta}$ bien que la composition réponde à la formule $\text{MnO}^{1,90}$. Avec la balance, il eût fallu, sans doute, de

longs tâtonnements pour avoir un diagramme X de $\text{MnO}^{2\beta}$ ne présentant aucune raie de $\text{MnO}^{2\alpha}$ (a).

Dans le cas du bioxyde $\text{MnO}^{2.1,66\text{H}_2\text{O}}$, le retrait est si important, dès 80° , qu'on ne peut continuer l'étude. On voit d'ail-



leurs (courbes de refroidissement en pointillé, fig. 27) que ce phénomène masque, partiellement, la dilatation des produits obtenus à partir de $\text{MnO}^{2.0,56\text{H}_2\text{O}}$.

(a) Les diagrammes de poudre nécessaires à cette étude ont été faits par M. Mathieu et Kurylenko. Un mémoire sera publié ultérieurement.

Diagrammes Debye Scherrer de ces bioxydes

Les diagrammes de poudre de $\text{MnO}^{2\alpha}$ et $\text{MnO}^{2\beta}$ (fig. 28) ont, aux erreurs d'expérience près, un certain nombre de raies communes que l'on retrouve dans les valeurs suivantes des sinus des angles de réflexion sur les plans réticulaires.

$\text{MnO}^{2\alpha}$	0,146	0,203	0,324	0,407	0,456	0,534	0,598
$\text{MnO}^{2\beta}$		0,324	0,370	0,415	0,454	0,470	0,504

$\text{MnO}^{2\alpha}$	0,636	0,679	0,719	0,749
$\text{MnO}^{2\beta}$	0,633	0,685	0,701	0,751

Cependant, il est assez probable, d'après l'ensemble des faits observés, que l'on a bien deux variétés allotropiques du bioxyde.



Fig. 28

Remarque sur l'équilibre $2\text{MnO}^2 \rightleftharpoons \text{Mn}^2\text{O}^3 + 1/2\text{O}^2$

Les résultats des nombreuses recherches sur la décomposition thermique du bioxyde de manganèse sont assez contradictoires. Récemment, Drücker et Hüttner (39) attribuent ces divergences aux différences de compacité des divers produits étudiés.

La pression d'oxygène, à une température d'équilibre, est donc d'autant plus forte que le produit est plus divisé. Il s'ensuit que ces pressions dépendent du mode de formation de l'oxyde.

Ainsi, avec du bioxyde, préparé par voie humide, selon la méthode Knorre [action d'un persulfate sur un sel manganoux (35)] on observe la réversibilité de l'équilibre entre le

bioxyde et les produits de sa décomposition depuis 300° jusqu'à 480°. Par contre, le bioxyde obtenu à partir du nitrate n'a pas de tensions de dissociation appréciable avant 500°. Au-dessus de cette température, quelle que soit l'origine du bioxyde, la décomposition thermique ne donne plus d'équilibres réversibles (39) (40).

Ces faits s'expliquent, à mon avis, par l'existence des deux variétés allotropiques du bioxyde et des deux variétés allotropiques du sesquioxyde.

J'ai vérifié que la méthode Knorre donne le bioxyde α .

Comme je l'ai montré précédemment (page 45), ce bioxyde α perd de l'oxygène dès 250° et vers 500°, il se transforme irréversiblement en bioxyde β qui ne donnerait plus d'équilibre réversible avec le sesquioxyde et l'oxygène.

L'étude complète du phénomène semble être très difficile, car, entre 500 et 600°, on doit pouvoir, dans certaines conditions de vitesse de chauffe, et avec une masse convenable du produit transformer :

1°) D'une façon complète, en un temps assez long, le bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$ en sesquioxyde sans qu'il apparaisse la variété $\text{MnO}^{2\beta}$.

2°) Le bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$ partiellement décomposé en la variété $\text{MnO}^{2\beta}$ et ensuite en sesquioxyde.

3°) Le sesquioxyde $\text{Mn}^2\text{O}^{3\alpha}$, éventuellement formé, en sesquioxyde $\text{Mn}^2\text{O}^{3\beta}$.

Les recherches sont encore compliquées par la lenteur avec laquelle s'établissent les équilibres, et les variations dans les températures de transformations suivant les conditions des expériences.

Décomposition du bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$ en tube scellé.

J'ai enfermé du bioxyde hydraté, $\text{MnO}^{2\alpha}$, dans un tube de pyrex, en forme de V renversé, contenant de l'oxygène, à la pression atmosphérique, dont une seule branche a été chauffée. Le bioxyde ainsi placé, pendant 48 heures, dans un four à 400°, abandonne de l'eau qui se condense dans la branche froide du tube en V, extérieure au four.

Après refroidissement, on ouvre le tube. L'analyse du produit donne la formule $\text{MnO}^{1,88}\text{O} \cdot 16\text{H}^2\text{O}$.

On peut admettre que le diagramme X de cet oxyde est caractéristique d'une espèce chimique (fig. 28). S'il y a 3 raies communes avec le bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$ la raie centrale n'est attribuable à aucun des oxydes ou hydrates les plus connus du manganèse pouvant se former dans les conditions de l'expérience. Il est d'ailleurs difficile d'imaginer quelle est la constitution la plus probable de l'oxyde $\text{MnO}^{1,88}$. Les manganites $7\text{MnO}^2.\text{MnO}$ et $8\text{MnO}^2.\text{MnO}$ donneraient les compositions $\text{MnO}^{1,875}$ et $\text{MnO}^{1,888}$. On a peut-être un mélange de $\text{MnO}^{2\alpha}$ et d'un oxyde inconnu intermédiaire entre le bioxyde et le sesquioxyde.

Remarque. — Par raison de simplicité, on hésite à admettre l'existence de composés définis tels que $7\text{MnO}^2.\text{MnO}$. Il faut dire, cependant, que certains oxydes qui semblent bien caractéristiques ont des formules aussi compliquées. Citons par exemple : W^8O^{23} et W^4O^{11} identifiés d'après les rayons X (41).

RÉSUMÉ DU DEUXIÈME CHAPITRE

L'action de l'acide sulfurique sur le permanganate de baryum, donne une solution d'acide permanganique très pur, comme le montre l'analyse complète du produit (l'acidité est déterminée par la potentiométrie).

Cet acide permanganique se décompose, à la lumière diffuse en oxygène et en bioxyde impur. Le mélange d'acide permanganique et d'acide nitrique donne au contraire du bioxyde pur.

Ces deux bioxydes ont d'ailleurs le même diagramme X différent de celui du bioxyde anhydre préparé par voie sèche. J'appelle $\text{MnO}^{2\alpha}$ le premier produit, obtenu à la température la plus basse, $\text{MnO}^{2\beta}$ l'autre bioxyde.

Ces bioxydes ne donnent pas d'hydrate mais la variété $\text{MnO}^{2\alpha}$ retient de l'eau jusque vers 500° et perd de l'oxygène dès 250° . Vers 500° , alors qu'il est partiellement décomposé, le bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$ prend la structure cristalline de $\text{MnO}^{2\beta}$. Ce dernier bioxyde, par la dissociation thermique donne, irréversiblement, vers 600° , du sesquioxyde et de l'oxygène. Ainsi, il n'y aurait d'équilibre réversible entre $\text{MnO}^{2\alpha}$ et les produits de sa décomposition qu'en dessous de 500° .

La décomposition de MnO^{2x} , en tube scellé à 400° , fournit un oxyde de formule $\text{MnO}^{1.88}$. D'après l'étude aux rayons X, il est possible que ce soit une espèce chimique ou un mélange d'un oxyde inconnu, intermédiaire entre MnO^2 et Mn^2O^3 , avec du bioxyde.

CHAPITRE III

REACTION DE DOUBLE DECOMPOSITION ENTRE LE PERMANGANATE DE POTASSIUM ET L'EAU OXYGENEE

Bibliographie

D'après Gorgéu (10), l'eau oxygénée réduit le permanganate en donnant des précipités dont la composition est voisine de $\text{MnO}^{1.95}(\text{K}^2\text{O})^{0.18}(\text{H}^2\text{O})^{1.14}$ et ces oxydes détruisent l'eau oxygénée.

Afin de rechercher quelle interprétation pouvait être donnée de cette formule, il était nécessaire de faire varier les facteurs de la formation de l'oxyde précité. Cette étude m'a donné les résultats suivants :

Formation des précipités. On verse, rapidement, dans 150^{cm^3} d'une solution de permanganate à 20° , énergiquement agitée, 50^{cm^3} d'une solution d'eau oxygénée de titre convenable. On porte, en 3 minutes, à l'ébullition qu'on maintient pendant 7 minutes et on filtre sur Iéna n° 4. Le filtrat contient, sous forme de potasse, une partie du potassium du permanganate et ne contient pas d'eau oxygénée. Tout le manganèse se trouve dans le précipité et il ne s'en élimine pas au cours du lavage fait avec 300^{cm^3} d'eau.

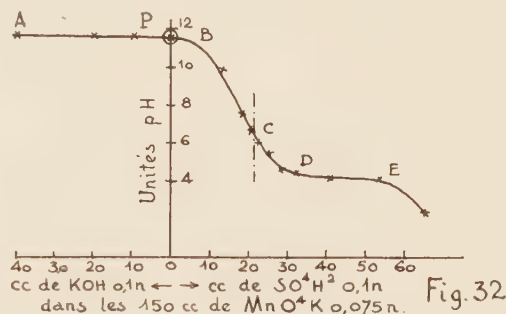
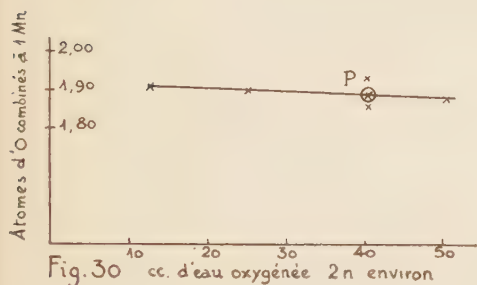
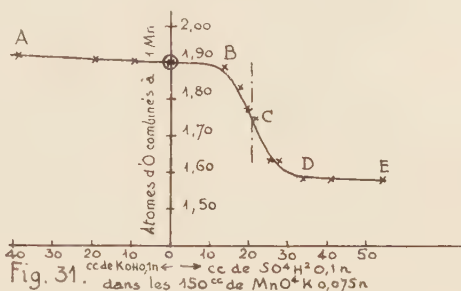
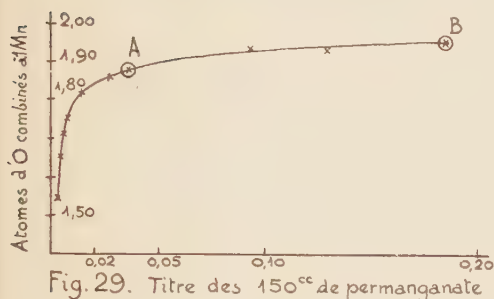
Après le passage de 200^{cm^3} , le précipité a une composition constante en potassium. On dose l'oxygène par l'acide oxalique et la potasse par acidimétrie.

ETUDE ANALYTIQUE ET AUX RAYONS X DES PRECIPITES DONNES PAR LA REACTION

Influence de la concentration en permanganate

On emploie 50^{cm^3} d'eau oxygénée normale. Avec 150^{cm^3} de permanganate, de titre plus faible que 0,02 n environ, on a

une solution brune qui traverse le filtre. Le degré oxydimétrique varie très rapidement (fig. 29). Les diagrammes X des



produits obtenus sont extrêmement mauvais. On peut admettre qu'on a des composés d'adsorption de l'hydrate manganeux et de la potasse sur le bioxyde. On obtient (point A) avec du permanganate 0,037 n, les compositions suivantes avant et après lavage : $\text{MnO}^{1,87}(\text{K}^2\text{O})^{0,28}$ et $\text{MnO}^{1,87}(\text{K}^2\text{O})^{0,24}$. Du permanganate 0,18 n donne (point B) $\text{MnO}^{1,95}(\text{K}^2\text{O})^{0,28}$ et $\text{MnO}^{1,95}(\text{K}^2\text{O})^{0,25}$.

Le produit $\text{MnO}^{1,95}(\text{K}^2\text{O})^{0,25} \times \text{H}_2\text{O}$, même après un séjour prolongé à l'étuve vers 100° , est très mal cristallisé. Il présente le même diagramme que le bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$.

On peut donc admettre que la potasse est simplement adsorbée par le bioxyde à moins qu'on n'ait un produit d'hydrolyse d'un manganite de potassium.

Influence de la concentration en eau oxygénée (fig. 30). —

Des volumes variables d'eau oxygénée, environ 2 n, sont dilués à 50^{cm³} que l'on verse dans les 150^{cm³} de permanganate 0,075 n. Ce dernier est incomplètement réduit par 10^{cm³} d'eau

oxygénée. Il faut donc, dans ces conditions opératoires, un volume d'eau oxygénée sensiblement deux fois plus grand que celui du permanganate, en supposant les solutions à titres égaux.

Le précipité correspondant au point P (fig. 30) de formule $\text{MnO}^{1,88}(\text{K}^2\text{O})^{0,24}$, est soumis à des lavages électrolytiques suivant le dispositif décrit antérieurement (page 9). Il s'élimine un peu de potassium et l'on obtient finalement $\text{MnO}^{1,88}(\text{K}^2\text{O})^{0,167}$. Ce produit très mal cristallisé, semble avoir le diagramme X de MnO^{2x} .

Action de l'eau oxygénée et du permanganate sur les précipités (fig. 30).

Après refroidissement, à 20° , de la solution basique contenant l'oxyde correspondant au point P, on ajoute, en agitant, 40^{cm^3} d'eau oxygénée, environ 2 n, et on porte à ébullition pendant 10 minutes. Le degré oxydimétrique baisse de $\text{MnO}^{1,88}$ à $\text{MnO}^{1,85}$.

Dans les mêmes conditions initiales, 20^{cm^3} de permanganate 0,5 n agissant à froid, pendant 10 minutes sur le produit de composition $\text{MnO}^{1,88}$ donnent la composition $\text{MnO}^{1,94}$.

Influence du pH (fig. 31-32).

Les conditions, en général, diffèrent de celles du point P par l'addition de quantités variables de potasse, ou d'acide sulfurique, au permanganate avant dilution à 150^{cm^3} .

1°) *Milieu alcalin.* — Le degré oxydimétrique des oxydes qui se forment à pH voisins de 11,5, reste à peu près constant ($\text{MnO}^{1,88}$) dans un grand intervalle, AB, précédant la neutralité.

2°) *Milieu acide.* — Il se forme du sulfate de manganèse (branche CDE des courbes) lorsque la quantité d'acide est plus grande que celle qui suffit à transformer en sulfate le potassium contenu dans le permanganate. A mesure qu'apparaît ce sulfate de manganèse, la masse du précipité décroît progressivement.

Ce dernier, de composition sensiblement constante, $\text{MnO}^{1,58}$, dans l'intervalle DE, se forme à pH voisin de 4,2. Il contient

de 1 à 2 pour 100 de sulfate de potassium non éliminable par les lavages ordinaires. Pour un rapport moléculaire

$$\begin{array}{rcl} \text{acide sulfurique} & & 3 \\ \text{permanganate} & \text{---} & 2 \end{array}$$

dans les 150^{cm³} de la solution initiale, il n'apparaît plus de précipité. Le manganèse du filtrat et celui du précipité sont dosés par la potentiométrie (page 16).

On détermine la quantité de sulfate de potassium, retenu par l'oxyde, à l'aide de la gravimétrie (page (13)).

L'oxyde $\text{MnO}^{1,58}$ très mal cristallisé, même après chauffage, est vraisemblablement, un produit d'oxydation superficielle de l'hydrate $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$.

CONCLUSIONS

L'eau oxygénée et le permanganate ne réagissent pas dans un rapport stoechiométrique car le bioxyde impur MnO^{2x} détruit catalytiquement une partie de l'eau oxygénée.

Ce bioxyde extrêmement colloïdal donne, sans doute, des composés d'adsorption avec la potasse et l'hydrate manganoux.

Si on ajoute au permanganate, un peu plus d'acide sulfurique qu'il n'en faut pour neutraliser la potasse libérée par l'action de l'eau oxygénée, il se forme du sulfate manganoux et un produit de composition approximative $\text{MnO}^{1,58}$. Cet oxyde n'apparaît plus avec une quantité d'acide sulfurique suffisante pour la formation des sulfates de potassium et de manganèse provenant de la décomposition du permanganate. On retrouve alors les conditions de dosage de l'eau oxygénée par le permanganate.

L'oxyde $\text{MnO}^{1,58}$ semble se former par l'oxydation superficielle de l'hydrate $\text{Mn}^2\text{O}^3\text{H}^2\text{O}$. Les autres oxydes obtenus tels que $\text{MnO}^{1,95}$, $\text{MnO}^{1,88}$, etc., semblent être des mélanges ou des produits d'adsorption de l'hydrate manganoux sur le bioxyde.

CHAPITRE IV

ACTION DU PERMANGANATE DE POTASSIUM SUR LE SULFATE MANGANEUX.

Bibliographie.

Le dosage volumétrique du manganèse se fait généralement en versant une solution d'un sel manganeux dans une liqueur titrée de permanganate. Malheureusement, le bioxyde formé est toujours impur et la précision analytique assez médiocre. Aussi, Gorgeu en formulant la réaction (2) faisait-il remarquer qu'elle ne pouvait servir à des dosages par liqueurs titrées. Ces dosages se font cependant très couramment : telle est la méthode Guyard et Volhard.

Si le premier de ces deux auteurs s'est borné à affirmer que le titrage volumétrique était possible (6), le deuxième a montré que l'addition de sulfate ou d'oxyde de zinc à la solution manganeeuse en facilitait l'oxydation par le permanganate (42).

D'innombrables recherches empiriques faites en vue d'améliorer le dosage, n'ont fait que confirmer son imprécision.

Comme le remarque Carnot (43) « le défaut de la méthode est d'exiger des conditions toujours identiques de concentration, d'acidité, de température... etc., et de ne pas se limiter à l'achèvement visible d'une réaction complète ». On peut même suivant Meinecke (44) ajouter dans certains cas jusqu'à 30 % d'excès de permanganate pour que la coloration rouge persiste.

Il y a là, sans doute, une exagération. Toutefois des coefficients empiriques, différents de quelques % ont été proposés par certains auteurs pour le calcul du dosage en fonction des conditions de l'expérience (45).

Je crois avoir apporté une amélioration à la méthode potentiométrique basée sur la réaction de Gorgeu (page 16). J'examinerai surtout, dans ce qui va suivre, le mécanisme de cette réaction (60).

A) REDUCTION DU PERMANGANATE EN SOLUTION PAR ADDITION D'UNE LIQUEUR D'UN SEL MANGANEUX

En versant une solution d'un sel manganoux dans une liqueur de permanganate, la réduction se fait, d'après Gorgeu, suivant le schéma :

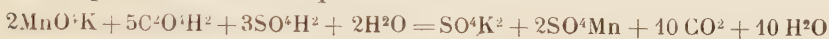


J'obtiens, aussi, du bioxyde dans des conditions expérimentales variées : de concentration, d'excès de permanganate, de température et d'acidité.

Formation et analyse du précipité

Deux liqueurs titrées, l'une par rapport à l'autre, d'acide oxalique et de permanganate suffisent à la formation du précipité et à l'établissement de sa formule.

La réduction du permanganate (environ 50^{cc} de solution 0,5 n) par l'acide oxalique



donne une solution de sulfate manganoux et de sulfate de potassium. Ce dernier facilite la réaction (61). On obtient le pH, choisi pour l'expérience, par l'addition d'une solution de carbonate de potassium à la liqueur manganieuse acide et le départ, à chaud, du gaz carbonique.

Cette liqueur manganieuse étant amenée à un volume convenable, on en prélève une partie aliquote que l'on verse dans le permanganate initial, préalablement dilué.

On forme ainsi le précipité. Il est agité, pendant 15 minutes, en présence de sa solution mère, filtré et lavé. On dose l'oxygène par l'acide oxalique en solution sulfurique. Le sel manganoux obtenu sert à la détermination du manganèse de l'oxyde au moyen de la potentiométrie (p. 16).

L'analyse montre que cet oxyde contient 2 atomes d'oxygène pour 1 atome de manganèse.

Pour doser le potassium retenu par un précipité, formé dans les conditions précédentes, on lave par électrolyse et on sèche à la température ordinaire.

La décomposition, à des températures régulièrement croissantes, est effectuée par la méthode habituelle. Elle donne

une courbe analogue à celle de la figure 26 n° 3. On vérifie qu'on obtient, vers 650°, du sesquioxyde. Par différence de poids, on a la quantité de potasse retenue par le précipité.

L'analyse complète dans une expérience donnait la formule MnO^2 0,03 K^2O 1,80 H^2O . Le diagramme X de ce bioxyde présente deux raies à peine visibles. Après un séjour prolongé à 100°, l'état cristallin s'améliore et les rayons X montrent, alors, que le diagramme du bioxyde précité est celui de $\text{MnO}^2\alpha$.

Dosage du manganèse

Puisqu'en versant une solution de sulfate manganoux dans une liqueur titrée de permanganate on obtient du bioxyde, il semble possible de doser, exactement, le sel manganoux par cette oxydation. Toutefois, la précipitation du bioxyde, sous forme colloïdale, gêne l'appréciation du moment où disparaît la coloration rouge du permanganate. En ajoutant à ce dernier 2 ou 3 grammes de sulfate de zinc, la floculation du précipité se fait facilement et, à 60°, les réactions sont assez rapides. On peut alors verser un léger excès de sulfate manganoux qu'on détermine en retour par le permanganate. Le dosage est tout à fait exact.

Il n'en est plus ainsi, si on opère à la façon habituelle, c'est-à-dire en versant le permanganate dans le sel manganoux. C'est ce que je vais montrer, après d'autres auteurs, à l'aide des expériences suivantes :

B) OXYDATION D'UN SEL MANGANEUX EN SOLUTION PAR L'ADDITION D'UNE LIQUEUR DE PERMANGANATE

D'après Gorgeu (2), quand on verse assez de permanganate pour éliminer le manganèse d'une solution de sel manganoux, le précipité obtenu a pour formule $5\text{MnO}^2.\text{MnO}$ ou Mn^6O^{11} . La réaction s'écrit donc dans le cas du sulfate manganoux :



Le précipité est encore oxydable par le permanganate bien

que la réaction entre le solide et le liquide soit assez lente. Elle est d'ailleurs gênée par l'acidité des eaux-mères où s'est formé le précipité.

Aussi, pour faciliter l'oxydation, on ajoute au sel manganoux du carbonate de chaux ou de l'oxyde de zinc ou du sulfate de potassium (61), avant de faire réagir la liqueur titrée de permanganate. Il semble préférable d'employer comme agent neutralisant l'oxyde de zinc : car le carbonate de chaux peut donner une certaine quantité de carbonate de manganèse insoluble, difficilement attaquant par le permanganate (46). L'oxyde de zinc et le sulfate de zinc ou le sulfate de potassium que l'on ajoute, quelque fois, au sel manganoux, au début du dosage, jouent un rôle complexe. Ils aideraient, comme il a été dit précédemment, à la floculation du précipité (47) car, en l'absence de ces agents coagulants, on a une suspension d'un oxyde brunâtre, très colloïdal, dans laquelle il est difficile d'apprécier le virage par la coloration due à un excès de permanganate.

Il est probable aussi que le sulfate ajouté déplace l'hydrate manganoux adsorbé et facilite l'oxydation de ce dernier.

Formation et analyse du précipité.

Le précipité est formé dans des conditions analogues à celles qui donnent le bioxyde (paragraphe précédent) mais, ici, on verse le permanganate dans le sel manganoux.

Influence de la concentration en sulfate de manganèse et oxydation des précipités par le permanganate.

L'étude a été faite en milieu tamponné (sulfate, bisulfate de potassium) à pH 2 environ et à 60°. La courbe 1 (fig. 33) montre que le manganèse disparaît progressivement de la solution. Celle-ci contient encore du manganèse, quand on a versé les 75/100 du permanganate, qui donnerait la réaction de Gorgeu (page 55).

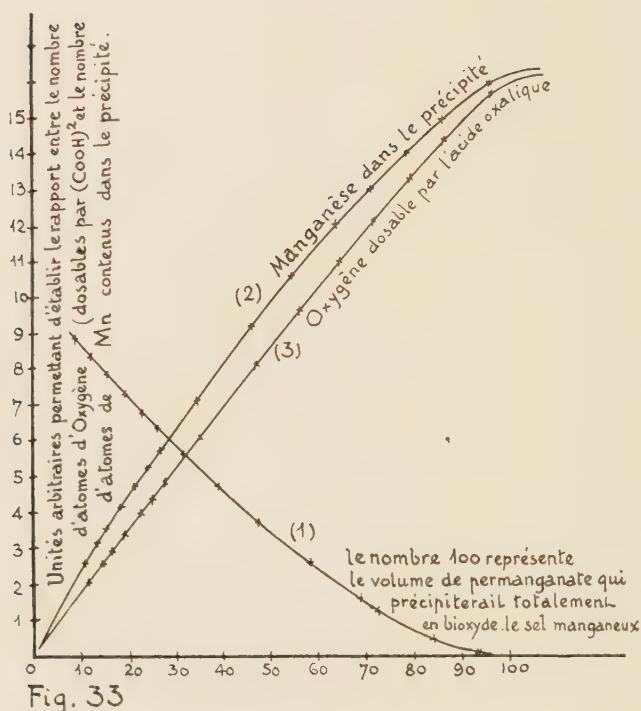


Fig. 33

Les analyses correspondantes aux courbes 2 et 3 de la figure 33 donnent la courbe de la figure 34. Cette courbe

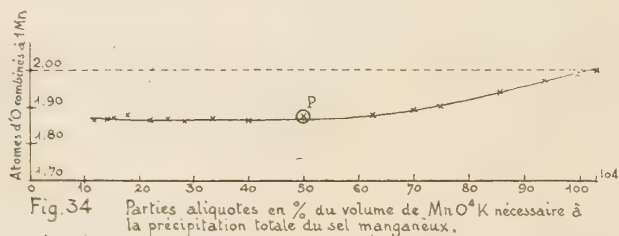
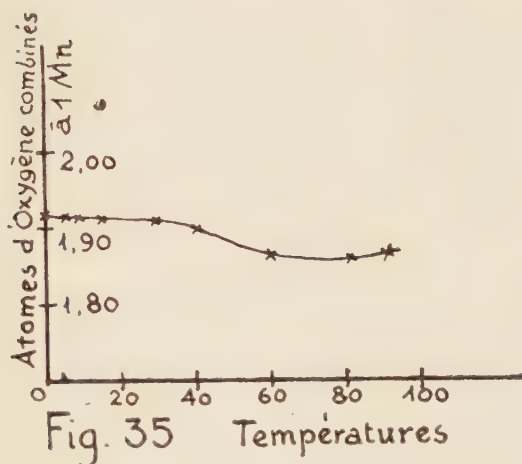


Fig. 34

montre que le précipité, formé en présence de quantités décroissantes de sulfate manganoux, a cependant une composition sensiblement constante $\text{MnO}^{1,87}$.

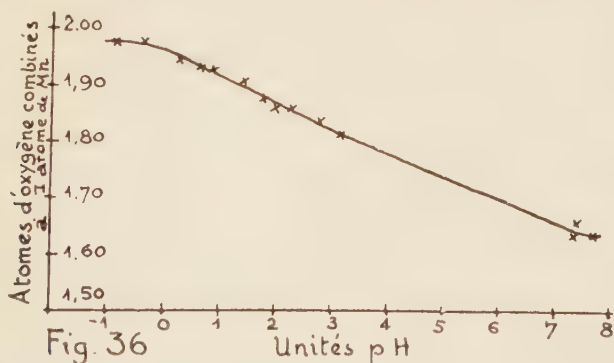
Influence de la température (fig. 35)

Dans les conditions définies pour le point P, les variations de la température provoquent des petites variations dans la composition des précipités.



Influence du pH (fig. 36)

Les oxydes sont préparés comme pour le point P (fig. 34), à 60°, mais à des pH variables. Ces pH se mesurent après refroidissement rapide à 20°, de la solution manganeeuse. Le tampon $\text{CO}_2\text{-CO}_3\text{NaH}$ n'a pu être utilisé. On observe, en effet, en l'employant, une augmentation du pH au cours de la réaction bien qu'elle donne de l'acide sulfurique. Ce fait s'explique par le dégagement du gaz carbonique provoqué par l'apparition du précipité en solution.



Aussi, je me suis servi du tampon : borate de soude-acide borique aux pH élevés. Je n'ai pas expérimenté entre pH 3 et 7. Il faudrait employer des tampons organiques pouvant réagir sur le permanganate. Je me suis assuré que la com-

position du précipité n'est pas modifiée par la présence, en solution manganeeuse, d'une quantité de tampon beaucoup plus grande qu'il n'était utile.

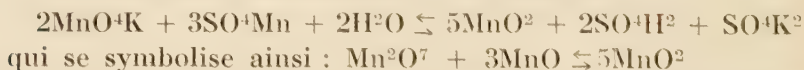
Il est à noter qu'aux pH alcalins les précipités contiennent un peu plus d'oxygène (dosable par l'acide oxalique) que n'en fournit le permanganate (environ .1 %).

Cet excès d'oxygène est, sans doute, apporté par l'air dissous dans les solutions utilisées.

L'examen de la courbe (fig. 36) montre que le degré oxydimétrique des précipités varie proportionnellement au pH. Celui que j'avais pris arbitrairement au paragraphe précédent donnait donc une composition constante, $\text{MnO}^{1.87}$, ne correspondant sans doute pas à un composé défini. On eût obtenu, probablement, une autre composition constante telle que $\text{MnO}^{1.83}$ c'est-à-dire Mn^6O^{11} (l'oxyde de Gorgeu) pour un pH voisin de 2,5.

De pH 1/2 à pH — 1 (a) un nouveau phénomène apparaît. Le permanganate ne réagit qu'incomplètement sur le sel manganoux ; mais il n'y a aucun départ d'oxygène, comme le montre le dosage. D'autre part, le précipité, une fois lavé, donne, par immersion dans une solution d'acide sulfurique, à l'un des pH de l'intervalle précédent, une belle coloration rouge violacé.

L'interprétation la plus simple du phénomène est d'admettre une certaine réversibilité de la réaction :



S'il se formait du sulfate manganique les coefficients seraient bien compliqués comme le montre le schéma suivant : $5\text{MnO}^2 \rightleftharpoons 5/8\text{Mn}^2\text{O}^7 + 15/8\text{Mn}^2\text{O}^3$

Des essais de séparation et d'identification des constituants des mélanges, éventuels, correspondants aux deux réactions précédentes, ne permettent pas des conclusions nettes.

En effet, ces mélanges ne donnent, par l'étude spectrale,

(a) Les f. e. m. mesurées ont été encore traduites en pH bien que cette notion ne s'applique qu'aux solutions plus étendues.

aucun résultat certain dans la recherche des bandes d'absorption du permanganate (a).

La solution, après dilution, forme un précipité brun très colloïdal. Enfin, le dosage de l'oxygène par l'acide oxalique fournit pour une certaine quantité de bioxyde, comme pour les produits de son dédoublement éventuel, les mêmes résultats.

Au delà de pH — 1 le permanganate versé dans le sel manganoux ne donne plus de précipité et il se dégage lentement de l'oxygène.

Etude aux rayons X du précipité $MnO^{1.870,19}KOHxH^2O$

Il est mal cristallisé ; mais, après chauffage prolongé à 100°, il donne un diagramme X caractéristique légèrement contracté par rapport à celui de l'oxyde $MnO^{1.82}$ (obtenu précédemment (page 48) par la décomposition à 400° en tube scellé de MnO^{2z}).

Ainsi il semble de plus en plus probable qu'il existe un oxyde intermédiaire entre MnO^2 et Mn^2O^3 mais il est difficile de lui attribuer une formule (p. 49).

CONCLUSIONS

Quand on verse une solution de sel manganoux dans une liqueur de permanganate on obtient du bioxyde MnO^{2z} , très colloïdal, qui retient (sans doute par adsorption) de l'eau et de la potasse. La réaction constitue un bon dosage du sel manganoux à condition d'opérer à chaud et d'ajouter au permanganate du sulfate de zinc qui floccule le bioxyde.

Si on verse le permanganate dans le sel manganoux il se forme, probablement, un composé intermédiaire entre MnO^2 et Mn^2O^3 , identifiable aux rayons X, de composition voisine de $MnO^{1.82}$, mais de formule difficile à déterminer. Cet oxyde est d'ailleurs transformable, par l'action du permanganate, en bioxyde impur. Ainsi, le dosage d'une solution d'un sel manganoux (additionnée de sulfate de zinc) effectué à chaud, en y versant du permanganate est assez imprécis.

(a) On vérifie, d'ailleurs, qu'en solution sulfurique très concentrée les bandes d'absorption du permanganate n'apparaissent pas.

RESUME DE LA TROISIEME PARTIE

Les études bibliographiques relatives au bioxyde de manganèse montrent que ce composé doit exister sous plusieurs formes allotropiques. On admettrait aussi l'existence d'un acide manganoux $\text{MnO}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et d'acides polymanganoux $(\text{MnO}^2)^n \cdot \text{H}_2\text{O}$. Aucun de ces acides n'a été isolé.

Les différentes méthodes de préparation du bioxyde donnent généralement un produit impur caractérisé par un déficit en oxygène ou la présence d'oxydes métalliques étrangers.

Ces faits ont été expliqués par la formation : de manganites dérivant des acides polymanganoux, de mélanges des oxydes les plus connus, de composés d'adsorption de l'hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^2$ sur le bioxyde, de solutions solides des oxydes inférieurs dans le bioxyde.

J'ai obtenu en réduisant les composés supérieurs oxygénés du manganèse (acide permanganique ou permanganate) un bioxyde différent de celui qui est préparé par voie sèche. Je l'appelle $\text{MnO}^{2\alpha}$. Ce bioxyde perd de l'oxygène dès 250° et présente, vers 500° , malgré son déficit en oxygène, le diagramme du bioxyde préparé par voie sèche $\text{MnO}^{2\beta}$ qui est analogue à la pyrolusite.

J'ai montré la probabilité de l'existence d'un oxyde intermédiaire entre les oxydes MnO^2 et Mn_2^2O^3 , de composition voisine de $\text{MnO}^{1.88}$. Il a été obtenu par la décomposition en tube scellé vers 400° du bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$ ou en versant du permanganate dans un excès de sel manganoux.

Il semble avoir un diagramme X caractéristique. C'est peut-être un mélange d'un oxyde inconnu avec le bioxyde.

D'autres compositions, intermédiaires entre MnO^2 et Mn_2^2O^3 , pouvant correspondre à des composés définis semblent être, d'après mes études aux rayons X, des mélanges ou des produits d'adsorption.

Si l'équilibre $2\text{MnO}^2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2^2\text{O}^3 + 1/2\text{O}^2$ n'a pu être observé, au-dessus de 500° , c'est, sans doute, en raison de la formation, entre 500° et 600° , des variétés allotropiques $\text{MnO}^{2\beta}$ et $\text{Mn}_2^2\text{O}^{2\beta}$ qui apparaissent par des transformations irréversibles.

RESUME GENERAL

Ce qui frappe, dans la bibliographie relative aux oxydes du manganèse, c'est l'abondance des composés intermédiaires décrits entre MnO^2 et MnO , en dehors du sesquioxyde Mn^2O^3 et de l'oxyde salin Mn^3O^4 . On en trouve plus de cent cinquante qui, classés par degré oxydimétrique croissant, peuvent suggérer l'idée de la continuité.

Ce problème de l'existence des oxydes intermédiaires se pose d'ailleurs dans la chimie de nombreux éléments. Il semble indispensable d'en aborder l'étude à l'aide de plusieurs techniques. J'ai employé la décomposition thermique à des températures régulièrement croissantes, suivie par une balance spéciale de ma construction, la dilatométrie, les diagrammes de poudre, la potentiométrie. J'ai réalisé, par cette dernière méthode, le dosage d'un sel manganeux par le permanganate et celui de l'acide permanganique par la potasse.

Malgré six années d'efforts, je n'ai pu, encore, traiter à fond le problème de l'existence des oxydes intermédiaires relativement au manganèse. Il a fallu de longues études préalables sur les oxydes qui semblaient les mieux connus (MnO , Mn^3O^4 , Mn^2O^3 , MnO^2) et leurs hydrates. Ce sont d'ailleurs des termes de référence pour l'identification des mélanges par les diagrammes X Debye-Scherrer.

Malgré des lacunes nombreuses, je crois avoir obtenu sur les oxydes précédents, un certain nombre de données précises qui font l'objet de ce mémoire.

I. — *L'oxyde manganeux MnO est son hydrate $\text{Mn}(\text{OH})^2$.* —

Les différentes méthodes de préparation du protoxyde MnO fournissent, d'après l'étude aux rayons X, un seul produit

cristallisé, identique à l'oxyde naturel vert : la manganosite.

Pour l'hydrate $Mn(OH)_2$, je n'ai pu, à ce jour, terminer l'étude des facteurs de sa formation. J'ai utilisé, comme diagramme X de référence celui que donne la pyrochroïte : minéral qui se présente en cristaux blancs, transparents, altérables à l'air.

II. — *L'oxyde salin Mn^3O^4 .* — Je l'ai préparé par la décomposition thermique, à des températures régulièrement croissantes, des sels manganoux (sulfate, chlorure, nitrate, carbonate, oxalate). On obtient, dans tous les cas, un produit remarquablement cristallisé, d'après les rayons X, alors que de nombreux auteurs pensent qu'il est amorphe. Il a d'ailleurs le même diagramme que le minéral correspondant : la haussmanite.

III. — *Le sesquioxyde Mn^2O^3 et son hydrate $Mn^2O^3.H^2O$.* — J'ai identifié l'hydrate en étudiant l'oxydation du sulfate manganoux par l'eau oxygénée en milieu alcalin.

Dans certaines conditions, on obtient un produit pur ($Mn^2O^3.H^2O$) identique, d'après les rayons X, à la manganite naturelle.

J'ai étudié l'hydrate artificiel par la décomposition thermique, la dilatométrie, les rayons X.

Vers 300° , il se transforme à l'air, en bioxyde et dans le vide en sesquioxyde anhydre.

Ce dernier, que j'appelle $Mn^2O^{3\alpha}$, est une variété allotropique du sesquioxyde. Elle est oxydable à chaud et donne, vers 600° , à l'abri de l'air, la variété ordinaire du sesquioxyde que j'appelle $Mn^2O^{3\beta}$. Le diagramme X de ce dernier présente les raies les plus intenses de la braunite qui est un produit impur (Mn^2O^3 contenant 8 % de silice).

IV. — *Bioxyde MnO^2 .* — J'ai préparé le bioxyde par des méthodes diverses.

La voie sèche (décomposition thermique du nitrate, oxydation par l'air chaud de $Mn^2O^{3\alpha}$) donne un bioxyde que j'appelle $MnO^{2\beta}$, dont le diagramme X est identique à celui de la pyrolusite. Ce bioxyde $MnO^{2\beta}$ n'a pas d'eau d'hydratation et se décompose entre 550 et 600° pour donner le sesquioxyde $Mn^2O^{3\beta}$.

La voie humide (décomposition spontanée de l'acide permanganique, réduction du permanganate par le sulfate manganoux ou l'eau oxygénée) fournit un bioxyde très hydraté perdant progressivement de l'eau jusqu'à 500° et de l'oxygène dès 250°. (Comme on n'identifie aucun hydrate, on peut penser que le bioxyde de manganèse est un composé anhydre, au même titre que la silice).

J'appelle $\text{MnO}^{2\alpha}$ ce bioxyde préparé par voie humide. Il se transforme vers 500°, alors qu'il a perdu beaucoup d'oxygène (formule $\text{MnO}^{1.90}$) en bioxyde $\text{MnO}^{2\beta}$ (impur) comme le montrent la dilatométrie et l'étude aux rayons X.

V. — *Oxydes intermédiaires.* — La décomposition thermique des sels manganoux permettrait, d'après l'étude à la balance, d'admettre l'existence de composés intermédiaires tels que $\text{MnO}^{1.60}$. Les diagrammes X montrent que ce sont des mélanges de $\text{MnO}^{2\beta}$ et de $\text{Mn}^{2}\text{O}^{3\alpha}$.

L'oxydation du sulfate manganoux par l'eau oxygénée, en milieu alcalin, donne aussi des oxydés de compositions intermédiaires entre MnO^2 et Mn^{2}O^3 . Mais les diagrammes X de ces produits présentent des raies très nettes du bioxyde $\text{MnO}^{2\alpha}$.

Pareillement, la réduction simultanée du permanganate de potassium et de l'eau oxygénée semble donner un oxyde intermédiaire $\text{MnO}^{1.58}$. Son diagramme X présente des raies de l'hydrate $\text{Mn}^{2}\text{O}^3.\text{H}_2\text{O}$.

Il semble donc certain, dès à présent, que l'on a surtout décrit des mélanges ou des produits d'adsorption de composition intermédiaire entre le bioxyde et le sesquioxyde.

Toutefois, en versant du permanganate dans le sulfate manganoux, jusqu'à disparition du manganèse de la solution on a, dans certaines conditions, pour une concentration en sulfate variable, un précipité dont la composition est voisine de $\text{MnO}^{1.87}$. Cette fois, l'oxyde présente un diagramme X qui semble caractéristique d'une espèce chimique. Il est bien difficile d'attribuer une formule à ce composé hypothétique. Les manganites ($6\text{MnO}^2.\text{MnO}$) ($7\text{MnO}^2.\text{MnO}$) ($8\text{MnO}^2.\text{MnO}$) ont, en effet, les compositions respectives $\text{MnO}^{1.857}$, $\text{MnO}^{1.875}$, $\text{MnO}^{1.888}$.

D'autre part, on a, aussi, un résultat assez voisin des précédents ($\text{MnO}^{1.88}$) en décomposant en tube scellé vers 400° , $\text{MnO}^{2\alpha}$.

L'oxyde obtenu donne un diagramme qui est le même que celui de l'oxyde $\text{MnO}^{1.87}$, sauf une légère dilatation du réseau cristallin. On peut donc admettre l'existence d'un oxyde inconnu entre le bioxyde et le sesquioxyde.

IV. — *Remarques sur l'équilibre* $2\text{MnO}^2 \rightleftharpoons \text{Mn}^2\text{O}^3 + 1/2\text{O}^2$
Cet équilibre n'a été observé qu'en dessous de 500° . Au-dessus de cette température il peut se former en effet irréversiblement $\text{MnO}^{2\beta}$ ou $\text{Mn}^2\text{O}^{3\beta}$. Ainsi, l'équilibre précité n'existerait qu'entre la première variété $\text{MnO}^{2\alpha}$ du bioxyde, la variété $\text{Mn}^2\text{O}^{3\alpha}$ du sesquioxyde et l'oxygène.

En résumé, j'ai :

1°) Mis au point des méthodes de dosages gravimétriques et potentiométriques pour les sels manganoux et l'acide permanganique.

2°) Préparé à l'aide de méthodes connues, puis étudié les composés suivants :

MnO	Je les ai	Manganosite
Mn^3O^4	identifiés	Hausmannite
$\text{Mn}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	avec les produits	Manganite
$\text{Mn}^2\text{O}^{3\beta}$	naturels	Braunite
$\text{MnO}^{2\beta}$	de même formule.	Pyrolusite

3°) isolé et étudié les variétés allotropiques $\text{Mn}^2\text{O}^{3\alpha}$ et $\text{MnO}^{2\alpha}$ du sesquioxyde et du bioxyde.

4°) Montré que la plupart des oxydes intermédiaires décrits entre le bioxyde et le sesquioxyde n'étaient pas des espèces chimiques.

5°) Prévu, toutefois, l'existence d'un oxyde intermédiaire entre les deux précédents.

6°) Essayé d'expliquer les divergences des résultats obtenus dans l'étude de l'équilibre entre le bioxyde et les produits de sa décomposition thermique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ORCEL et PAVLOVITCH. Bull. Soc. Min., 54, 1931, p. 108.
- (2) GORGEU. Ann. phys. chim. 3^e Série, t. 66, p. 153. 1862.
- (3) LEBLANC et WEHNER, Z. phys. chem. 168A. 1934, p. 59.
- (4) DE SCHULTEN. C. R. 105-1265. 1887.
- (5) GORGEU. Bull. Soc. Chim. (2) 49-668. 1888.
- (6) GUYARD. Bull. Soc. Chim., p. 89, 1864.
- (7) LEPIERRE. Bull. Soc. Chim. 13-1893, p. 597.
- (8) GORGEU. C. R. 108, p. 948, 1889.
- (9) CHESNEAU. Revue de métallurgie, 4, p. 97, 1907.
- (10) GORGEU. Bull. Soc. Chim., t. 3, p. 606, 1890.
- (11) SPRING et LUCIEN. Bull. Soc. Chim. 3^e Série, t. III 1890, p. 4.
- (12) TILLMANS. Hirsch Häffner Gas und Wasserfach, 1927.
- (13) M. GUICHARD. Ann. phys. Chim., 7^e Série, 23-1901, p. 498.
- (14) EBLER et W. BENDER. Z. f. anorg. Chem. 84 p. 77, 1914.
- (15) CHARRIOU. Thèse, Paris, 1925.
- (16) M. GUICHARD. Bull. Soc. Chim., 5^e Série, t. 2, n^o 3, p. 539, 1935.
- (17) MÜLLER et WAHLE. Z. f. anorg chem. 129, p. 33.
- (18) CHEVENARD. Congrès chimie industrielle Strasbourg, 1928.
- (19) FORESTIER et CHAUDRON. C. R. 183-787, 1926.
- (20) FORESTIER. Thèse Paris, 1928. Ann. Chim., 10^e série, 9-1928, p. 316.
- (21) P. DUBOIS, E. RENCKER. C. R. 200, p. 131, 1935.
- (22) GOLDSZTAUB. Thèse Paris, 1934. Tables annuelles de constantes et données numériques, 1932, Gauthier-Villars, éditeur, Paris.
- (23) Bull. Soc. Chim., 3^e série, t. xvii, p. 753-786, 1897.
- (24) CARNOT. C. R., t. 107, 1888, p. 999 et 1150.
- (25) CARNOT. Bull. Soc. Chim., t. 1, p. 279, 1889.
- (26) GORGEU. Bull. Soc. Chim. (3), t. 3, p. 401, 1890.
- (27) CARNOT. Bull. Soc. Chim. (3), t. 3, p. 674, 1890.
- (28) GORGEU. Bull. Soc. Chim., t. 1, p. 781, 1890.
- (29) CARNOT. Bull. Soc. Chim. (3), t. 9, p. 214, 1893.
- (30) CARNOT. Bull. Soc. Chim., 9-613. 1893.

- (31) P. PASCAL. Traité de chimie minérale, 9, p. 460.
- (32) P. PASCAL. Traité de chimie minérale, 9, p. 507.
- (33) COCOSINSCHI. Z. anorg. Chem. 186-176, 1930.
- (34) GORGEU. Bull. Soc. Chim., 4, p. 16, 1890.
- (35) GELOSO. Thèse Paris, 1925.
- (36) VAN BEMMELN. Z. f. anorg chem. 23, 1900, p. 321.
- (37) Mlle L. S. LEVY. Ann. Chim., 10^e série, t. 15, 1931, p. 85.
- (38) S. KANEKO, C. NEMOTO et S. MAKINO. Chimie industrielle du Japon, n° 377, le 5 juillet, 4^e année de Shôwa.
- (39) DRÜCKER et HÜTTNER. Z. phys. chem., 131-237. 1927.
- (40) KRÜLL. Z. anorg Chem., t. 208, p. 134-143 ; 10, 1932.
- (41) F. EBERT et H. FLESCH. Z. anorg Chem. 1934, 217, 96-104.
- (42) VOLHARD. Bull. Soc. Chim., 1880, II, p. 714.
- (43) CARNOT. Ann. des mines, oct.-nov. 1895.
- (44) CLASSEN. Analyse chimique qualitative et quantitative, p. 113.
- (45) P. PASCAL. Traité de chimie minérale, 9, p. 419.
- (46) M. GELOSO et P. DUBOIS. C. R. p. 296, 1929.
- (47) SARKAR et N. R. DHAR. Z. anorg. chem. t. 121, p. 135-155, 4, 1922.
- (48) Biltz Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen aus dem Jahre 1930, p. 189.
- (49) P. DUBOIS. C. R. 194, 1932, p. 1162.
- (50) GARRIDO. C. R. 200, p. 69, 1935.
- (51) P. DUBOIS. C. R. 199, p. 1310, 1934.
- (52) PAVLOVITCH. C. R. 192, 1931, p. 1400.
- (53) G. BERTRAND. Rev. gen. chimie, 7^e année, t. VII, p. 205-217, n° du 11 juin 1905.
- (54) W. ZACHARIASSEN. Z. Krist 1928, 67, 1928 ; Skrift Nor. Vidensk. Akad. Oslo, 1928, n° 4.
- (55) PAVLOVITCH. C. R. 200, p. 72, 1935.
- (56) P. DUBOIS. C. R. 198, p. 1502, 1934.
- (57) P. DUBOIS. C. R. 199, p. 1416, 1934.
- (58) P. DUBOIS. C. R. 200, p. 1107, 1935.
- (59) P. DUBOIS. C. R. 193, p. 1401, 1933.
- (60) P. DUBOIS. C. R., p. 2213, 1932.
- (61) LEROIDE BRUILLTET. Bull. Soc chim., 5^e série, t. 2, n° 5, 1935.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

Les oxydes du manganèse et leurs hydrates.

Oxydes et hydrates naturels	1
Oxydes et hydrates artificiels	2
Oxydes artificiels autres que le sesquioxyde et l'oxyde salin dans l'intervalle $\text{MnO}_2\text{-MnO}$	3
Constitution des oxydes de l'intervalle $\text{MnO}_2\text{-MnO}$ (composés définis et produits d'adsorption).	3
Généralités du problème de l'existence des oxydes intermé- diaires.	5
Plan du travail	6

PREMIERE PARTIE

Techniques expérimentales et leur critique.

<i>Volumétrie</i> (dispositif de lectures précises).	7
<i>Lavages électrolytiques</i> (dispositif employé).	8
<i>Gravimétrie.</i>	
Balance pour l'enregistrement de la courbe : poids-tempé- rature	9
Dispositif pour la déshydratation à l'abri de l'air.	12
Dosage d'un mélange de sulfates de potassium et de manga- nèse.	13
Critique des résultats obtenus par la décomposition à des tem- pératures régulièrement croissantes.	13
<i>Potentiométrie.</i>	
Electrotitrimétrie du manganèse	14
Enregistrement de la courbe : potentiel d'oxydo-réduction- volume d'un réactif	16
<i>Dilatométrie.</i>	
Dilatométrie différentielle ou ordinaire, critique des métho- des.	17
<i>Diagrammes X Debye Scherrer.</i> Interprétation.	18
CONCLUSIONS DE LA PREMIERE PARTIE	20

DEUXIEME PARTIE

Composés manganoux. Produits de leur oxydation.

CHAPITRE I. <i>L'oxyde manganoux MnO et son hydrate $Mn(OH)^2$.</i>	21
CHAPITRE II. <i>Oxydation du sulfate manganoux par l'eau oxygénée en milieu alcalin. Bibliographie.</i>	22
A) Etude analytique et aux rayons X des précipités donnés par la réaction.	
Influence de la quantité d'ammoniaque et de la concentration en sulfate manganoux ($Mn^2O^3.H^2O$).....	23
Influence du pH ($Mn^2O^3.H^2O - MnO^2_\alpha$ impur).	24
Influence de la quantité d'eau oxygénée.	25
B) Mécanisme de la réaction.	25
Conclusions.	25
CHAPITRE III. <i>Etude par la gravimétrie, la dilatométrie, les rayons X de l'hydrate $Mn^2O^3.H^2O$ et des variétés allotropiques du sesquioxyde de manganèse.</i>	
Deshydratation dans un courant d'air à des températures régulièrement croissantes ($Mn^2O^3_\beta$, $Mn^2O^3_\beta$).	26
Deshydratation dans le vide partiel à des températures régulièrement croissantes ($Mn^2O^3_\alpha$).	27
Variétés allotropiques du sesquioxyde ($Mn^2O^3_\alpha$, $Mn^2O^3_\beta$)	27
Identification de la dilatométrie de $Mn^2O^3.H^2O - Mn^2O^3_\alpha - Mn^2O^3_\beta$	28
Etude dilatométrique de la manganite naturelle $Mn^2O^3.H^2O$	29
Conclusions.	30
CHAPITRE IV. <i>Décomposition thermique à l'air des sels manganoux. Bibliographie.</i>	31
A) Oxydes et hydrates obtenus.	31
Etude gravimétrique du sulfate, du nitrate, de l'oxalate di-hydraté, du carbonate.	31
Etude gravimétrique et dilatométrique du chlorure di-hydraté.	32
B) Diagrammes X Debye-Scherrer de ces oxydes.	
Oxydes salins Mn^3O^4	33
Sesquioxydes Mn^2O^3	33
Oxydes intermédiaires entre le sesquioxyde et le bioxyde.	33
Bioxydes MnO^2	33
Conclusions du Chapitre IV	34
RÉSUMÉ DE LA DEUXIÈME PARTIE	34

TROISIEME PARTIE

Composés oxygénés supérieurs du manganèse.

Produits de leur réduction.

CHAPITRE I. <i>Le bioxyde de manganèse et ses hydrates. (Bibliographie).</i>	
A) Impureté du bioxyde de manganèse	35
B) Variétés allotropiques et hydrates	38
Résumé du chapitre I	39
CHAPITRE II. <i>Recherches par la gravimétrie, la dilatométrie, les rayons X des variétés allotropiques et des hydrates du bioxyde de manganèse</i>	
Préparation d'une solution d'acide permanganique. Etude cryoscopique. — Dosage potentiométrique.	39
Décomposition spontanée de la solution d'acide permanganique	41
Variétés allotropiques du bioxyde de manganèse. ...	
Bioxyde anhydre MnO_2^β	43
Bioxyde hydraté MnO_2^α	43
Décomposition thermique de ces bioxydes	44
Etude dilatométrique des ces bioxydes	45
Diagrammes X Debye Scherrer de ces bioxydes	47
Remarques sur l'équilibre $2\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	47
Décomposition du bioxyde MnO_2^α en tube scellé (Oxyde intermédiaire entre MnO_2 et Mn_2O_3).	48
Résumé du chapitre II	49
CHAPITRE III. <i>Réaction de double décomposition entre le permanganate de potassium et l'eau oxygénée.</i>	
Etude analytique et aux rayons X des précipités donnés par la réaction.	
Influence de la concentration en permanganate (MnO_2^α impur).	50
Influence de la concentration en eau oxygénée (MnO_2^α impur).	51
Action du permanganate ou de l'eau oxygénée sur les précipités.	52
Influence du pH ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ impur).	52
Conclusions	53
CHAPITRE IV. <i>Action du permanganate de potassium sur le sulfate manganoux. Bibliographie</i>	
	54

Etude analytique et aux rayons X des précipités obtenus dans les recherches suivantes :

A) Réduction du permanganate en solution par addition d'une liqueur de sel manganoux	55
Dosage du manganèse sous la forme $\text{MnO}_2\alpha$	56
B) Oxydation d'un sel manganoux en solution par l'addition d'une liqueur de permanganate.	56
Influence de la concentration en sulfate	57
Influence de la température	58
Influence du pH	59
Oxyde intermédiaire entre MnO_2 et Mn_2O_3	61
Conclusions	61
RÉSUMÉ DE LA TROISIÈME PARTIE	62
RESUME GENERAL	63

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Structure des cristaux mixtes

Vu et Approuvé :

Paris, le 17 Mai 1935

Le Doyen de la Faculté des Sciences

C. MAURAIN

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

CHARLÉTY

